

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 C08L 67/02, 69/00, C08K 3/34, 7/02	A1	(11) 国際公開番号 WO00/60006 (43) 国際公開日 2000年10月12日(12.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02166 (22) 国際出願日 2000年4月4日(04.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/97272 1999年4月5日(05.04.99) JP 特願平11/114850 1999年4月22日(22.04.99) JP 特願平11/128251 1999年5月10日(10.05.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 鈴木紀之(SUZUKI, Noriyuki)[JP/JP] 〒566-0072 大阪府摂津市鳥飼西5-5-32-B504 Osaka, (JP) 野間智也(NOMA, Tomoya)[JP/JP] 〒566-0072 大阪府摂津市鳥飼西5-2-23-B306 Osaka, (JP) 興梠光治(KOUROGI, Mitsuharu)[JP/JP] 〒566-0072 大阪府摂津市鳥飼西5-5-31-407 Osaka, (JP)		(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (BE, DE, FR, GB, IT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法 (57) Abstract A polyester resin composition which is excellent in mechanical properties, deflection temperature under load, surface appearance, dimensional stability, and releasability. The composition comprises a thermoplastic polyester resin and a phyllosilicate, wherein the phyllosilicate contained in the resin composition satisfies at least one of the following requirements (a) to (c): (a) the proportion of phyllosilicate particles having an equi-areal circle diameter, [D], of 3,000 Å or smaller is 20 % or higher, (b) the average of the equi-areal circle diameters [D] is 5,000 Å or smaller, and (c) the number of phyllosilicate particles, [N], present per 100 μm ² of the resin composition is 30 or larger.		

(57)要約

機械的特性、荷重たわみ温度、表明外観、寸法安定性、離型性に優れるポリエステル樹脂組成物およびその製造方法を提供する。熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中に含有される層状ケイ酸塩が下記(a)～(c)のうち少なくともひとつの条件を満足するポリエステル樹脂組成物。

(a)等価面積円直径[D]が3000Å以下である層状ケイ酸塩の比率が20%以上

(b)等価面積円直径[D]の平均値が5000Å以下

(c)樹脂組成物の面積100 μm^2 中に存在する、層状ケイ酸塩の単位比率あたりの粒子数[N]値が30以上

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法

技術分野

本発明は、熱可塑性熱可塑性樹脂と層状ケイ酸塩を含有する熱可塑性樹脂組成物および該熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関する。

背景技術

ポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性ポリエステル樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械物性、電気的特性、成形流動性などに優れるため、繊維・フィルムとして多くの工業的用途に使用されているが、さらに高い機械的特性や耐熱性が求められている。そこで、様々な充填剤、たとえばガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウィスカーなどの繊維状無機物、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、カオリンなどの粒子状無機物などの配合が行われている。前記無機物の配合によって機械的特性などは確かに改善されるものの、繊維状強化材のうきにより成形品の表面外観が損なわれ、比重が増加するなどの問題があった。また別の問題として、射出成形時に繊維状無機物が配向することによって異方性が生じるという問題もあった。

こうした繊維状無機物や粒子状無機物の配合における欠点は、一般に、無機物の分散不良や分散粒子サイズが大きすぎることに起因するものと考えられている。

無機物の中でも層状ケイ酸塩を熱可塑性樹脂中に微分

散化する試みとして、(1)層電荷が0.2から1.0であり底面間隔が初期の5倍以上に拡大された層状無機充填剤と熱可塑性ポリエステル樹脂を含有する樹脂組成物に関する発明（特開平7-26123号公報）が開示されている。具体的には、層状ケイ酸塩として膨潤性雲母を用い、該膨潤性雲母が分散したエチレングリコールとテレフタル酸ジメチルをエステル交換反応後、重合して得られるポリエステル樹脂組成物の技術が開示されている。しかし、該技術では、所望の物性を有するポリエステル樹脂組成物を得ることができない。

また、(2)結晶性熱可塑性樹脂中に層状ケイ酸塩が分子レベルの結晶核としてアスペクト比20以上で分散した樹脂組成物に関する発明（特開平9-183910号公報）、(3)熱可塑性樹脂中に平均層厚が25~1000Åでアスペクト比が20~300である層状ケイ酸塩が分散した樹脂組成物に関する発明（特開平9-124836号公報）が開示されている。具体的には、層状ケイ酸塩として膨潤性雲母を用い、水で膨潤化した膨潤性雲母またはキシレンで膨潤化したアルキルアンモニウム処理膨潤性雲母をポリプロピレンなどと2軸押出して得られる樹脂組成物の技術が開示されている。しかし、前記技術によっても所望の物性を有するポリエステル樹脂組成物を得ることができなかった。

前記従来技術(1)、(2)および(3)によって所望の物性を有するポリエステル樹脂組成物を得ることができない理由は、層状ケイ酸塩の分散が不十分であることによる。すなわち、従来技術(1)によって、確かに膨潤性雲母の底面間隔が初期値に比べて拡大するものの、熱可塑性ポ

リエステル樹脂中では微分散化はしないで凝集状態で分散しているに過ぎない。また、従来技術(2)および(3)を熱可塑性ポリエステル樹脂に直接適用しても、層状ケイ酸塩は部分的に微分散化されてはいても不完全でかつ不均一である。

また、熱可塑性ポリエステル樹脂と繊維状充填材を含む強化ポリエステル樹脂は機械的特性や耐熱性が優れるために、電子・電気部品、自動車外装、家電製品部品、機械・機構部品など、種々の用途に利用されている。しかし、前記ポリエステル樹脂は射出成形時に繊維状充填材が配向することによって、得られる成形品の寸法精度が著しく低下するなどの問題があった。前記問題を改善する手段として、(4)ポリエチレンテレフタレートとガラス繊維に非繊維状無機物を加える技術(特開昭54-74852号)、(5)ポリブチレンテレフタレートとガラス繊維(GF)と破碎鉱物繊維を組み合わせる技術(特開昭61-254655号)、(6)ポリエチレンテレフタレートとガラス繊維とマイカを組み合わせる技術(特開昭62-59661号)など、ガラス繊維と他の無機充填材を組み合わせる方法が試みられてきた。

しかし、前記従来技術(4)~(6)では少量の無機充填材では寸法精度の改善効果が不十分であり、寸法精度を改善するために多量の無機充填材を用いると、比重の増加、成形品表面外観の悪化、強度の低下など、別の問題が生じていた。

こうした無機充填材の配合における欠点は、一般に、該無機充填材の分散不良や分散粒子サイズが大きすぎることに起因するものと考えられている。無機物の中でも

層状ケイ酸塩を熱可塑性樹脂中に微分散化する試みとして前記従来技術(1)～(3)が開示されているが、強化ポリエステル樹脂においても、前述したように層状ケイ酸塩を十分に均一微分散化させることができず、寸法精度への改良効果は充分でなかった。

さらに、熱可塑性ポリエステル樹脂は前記特性を示すが、耐衝撃性や寸法安定性に劣るなどの欠点を有している。一方、芳香族ポリカーボネート樹脂は耐熱性、耐衝撃性、および靱性などに優れた熱可塑性樹脂として、機械、自動車、電気および電子などの分野における部品などに広く用いられているが、成形流動性を確保するためには、通常300℃付近の比較的高い加工温度・射出速度・射出圧力を必要とする。また、芳香族ポリカーボネート樹脂は各種の有機溶剤やガソリンなどによって成形体表面に亀裂発生、変形、溶解するなど耐薬品性に問題があるほか、長期間紫外線にさらされると成形体表面に亀裂発生、黄色変色するなど、耐候性にも問題がある。

そこで、それぞれの特徴を活かし欠点を補完することを目的として、たとえば特公昭36-14035号公報、特公昭39-20434号公報、特開昭59-176345号公報、特公昭55-94350号公報、特開昭63-83158号公報などにおいて、ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂との樹脂組成物が開示されている。

ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂を組成物化した場合、確かに、ポリエステル樹脂の問題点である耐衝撃性や寸法安定性、ポリカーボネート樹脂の問題点である成形流動性や耐薬品性は改善される。しかし、曲げ弾性率などの機械的特性や耐熱性の改善効果は決して充

分なものではなかった。これは、樹脂組成物中でポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂とが部分的に相溶・反応するために、ポリエステル樹脂の結晶化が阻害されて結晶化度が低下するためといわれている。このような現象のため、耐薬品性においても満足できる組成物を与えるものではなかった。

機械的特性や耐熱性を改善する目的から、ポリエステル樹脂の結晶化を促進する試みがなされているが、有機カルボン酸塩系核剤（特公昭46-29977号公報、特開昭54-158452号公報など）ではポリカーボネート樹脂が分解発泡するという問題が発生し、シリカなどの無機核剤（特公昭46-38707号公報、特公昭47-27142号公報など）では効果が不十分であった。

その他の方法としては、前記従来技術(3)が開示されているが、ポリカーボネート樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物においても、前述したように微分散化する層状ケイ酸塩はあるものの部分的であり系全体に均一分散しないので、所望の物性を有する樹脂組成物を得ることができない。さらに、アルキルアンモニウム塩などで処理された膨潤性雲母を用いた場合、ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂が劣化することによって、物性低下や着色などの別の問題が発生する。したがって、ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂に層状ケイ酸塩を微分散化して機械的特性や耐熱性に優れる樹脂組成物を得る技術は未だ提供されていないので現状である。

本発明の目的はこれらの従来の問題を改善し、層状ケイ酸塩の単位層同士を分離劈開して1つの層状ケイ酸塩の凝集粒子を非常に多数の極微小な薄板状の粒子に細分

化し、熱可塑性ポリエステル樹脂中で個々独立に均一分散させることによって、表面性や外観を損なわずに機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性、成形性が改善された熱可塑性樹脂組成物および該熱可塑性樹脂組成物の製造方法を提供することにある。また、寸法精度の改善された強化熱可塑性樹脂組成物、さらには、樹脂の劣化や発泡、成形品の表面性低下、寸法安定性低下などの問題を生じることなく、機械的特性および耐熱性が改善された熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、前記のごとき実情に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明に至った。

すなわち本発明の第1は、熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中に含有される層状ケイ酸塩が下記(a)～(c)のうち少なくともひとつの条件を満足するポリエステル樹脂組成物である。

(a)等価面積円直径[D]が3000Å以下である層状ケイ酸塩の比率が20%以上

(b)等価面積円直径[D]の平均値が5000Å以下

(c)樹脂組成物の面積100 μm^2 中に存在する、層状ケイ酸塩の単位比率あたりの粒子数[N]値が30以上

本発明の第2は、樹脂組成物中の層状ケイ酸塩が下記(d)～(f)のうち少なくともひとつの条件を満足する前記第1項記載のポリエステル樹脂組成物に関する。

(d)平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300

(e)最大層厚が2000Å以下

(f) 平均層厚が 500 \AA 以下

好ましい実施態様としては、前記 (d) ~ (f) のすべての条件が満足されるポリエステル樹脂組成物に関する。

本発明の第 3 は、熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、下記 (g) ~ (i) のうち少なくともひとつの条件を満足するポリエステル樹脂組成物に関する。

(g) 温度 280°C 、歪み速度 $100 (1/\text{s})$ での伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の 3 倍値との差 ($\eta_e - 3\eta$) が $300 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ より大きい

(h) 温度 280°C 、歪み速度 $100 (1/\text{s})$ での η_e と歪み速度 $1000 (1/\text{s})$ での η_e の差 $\Delta \eta_e$ が $500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上

(i) 温度 280°C での平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0} \eta_0$ が、 0.8 秒以上

好ましい実施態様としては、前記 (g) ~ (i) のすべての条件が満足されるポリエステル樹脂組成物に関する。

さらに好ましい実施態様としては、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物において、繊維状充填材および／またはポリカーボネート樹脂を含有するポリエステル樹脂組成物に関する。

本発明の第 4 は、熱可塑性ポリエステル樹脂と層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、(A) 層状ケイ酸塩と水を含む層状ケイ酸塩-水分散体を調製する工程、(B) 熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記層状ケイ酸塩-水分散体を混合する工程、および (C) 熱可塑性ポリエステル樹脂を高分子量化する工程からなるポリエステル樹脂組成物の製造方法に関する。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 で得られた層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂組成物の透過型電子顕微鏡写真である。1 が層状ケイ酸塩であって、熱可塑性樹脂中に分散している状態を示している。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、およびジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

前記主成分とするとは、酸成分またはジオール成分中に占めるそれぞれの割合が 80% 以上、さらには 90% 以上であることを意図し、上限は 100% である。

熱可塑性ポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1,4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレートなどがあげられる。また、これらの樹脂の製造に使用される酸成分および／またはジオール成分を 2 種以上用いて製造した共重合ポリエステルがあげられる。

前記の熱可塑性ポリエステル樹脂は単独で、または組

成あるいは成分の異なるものおよび／または固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

前記ポリエステル樹脂の中では、強度、弾性率、耐熱性、取扱い性、入手の容易性、コストなどの点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1,4-ジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。

熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量は、フェノール／テトラクロロエタン（5／5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0（dl/g）のものが好ましく、より好ましくは0.3～1.8（dl/g）であり、さらに好ましくは0.3～1.5（dl/g）であり、とくに好ましくは0.3～1.2（dl/g）である。対数粘度が0.3（dl/g）未満である場合、得られるポリエステル樹脂組成物の機械的特性や耐衝撃性が低く、また、2.0（dl/g）より大きい場合は熔融粘度が高いために成形流動性が低下する傾向がある。

本発明で用いられる繊維状充填材はとくに限定されることはなく、通常一般に用いられる繊維状物が使用され得る。繊維状充填材の具体例としては、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維およびボロン繊維のほか、炭化ケイ素ウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー、酸化マグネシウムウイスキー、チタン酸カリウムウイスキーおよびアルミノボレートウイスキーなどのウイスキー類、ウォラストナイト、ゾノライト、PMF、石膏繊維、ドーソナイト、MOS、ホスフェートファイバーおよびセピオライトなどの針状結晶物があげられる。

機械的特性や耐熱性の改善効果および入手の容易さなどを考慮すると、繊維状充填材の好ましい具体例としては、ガラス繊維、カーボン繊維、チタン酸カリウムウイスカー、窒化ケイ素ウイスカー、アラミド繊維、アルミナ繊維であり、より好ましくは、ガラス繊維およびカーボン繊維である。

本発明で用いられる繊維状充填材の形状はとくに限定されないが、繊維径があまり小さすぎるとその製造が困難であり、あまり大きすぎると得られる成形品の機械物性などが低下する傾向にあり、またアスペクト比があまり小さすぎると補強効果が小さく、あまり大きすぎると成形品の外観を損なったり寸法精度が低下する傾向がある。したがって、強化用充填材の形状は、たとえば、ガラス繊維およびカーボン繊維の場合は、 $2\sim 20\mu\text{m}$ であり、好ましくは $3\sim 18\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $4\sim 15\mu\text{m}$ である。繊維径が $2\mu\text{m}$ より小さいとその製造が困難であり、 $20\mu\text{m}$ より大きいと得られる成形品の表面性や機械物性などが低下する傾向にある。また、アスペクト比（繊維長さ／繊維径の比）が成形体中において、好ましくは $2\sim 70$ であり、好ましくは $3\sim 60$ であり、より好ましくは $5\sim 50$ である。アスペクト比が2より小さいと弾性率や熱変形温度の改善効果が小さくなる傾向があり、また、70より大きいと成形品の外観を損なったり寸法精度が低下する傾向がある。繊維状充填材のアスペクト比とは、本発明の強化ポリエステル樹脂組成物中の繊維状充填材の繊維長を繊維径で除した値である。本明細書において繊維長とは、本発明の強化ポリエステル樹脂組成物中に分散している個々の繊維状充填材の長さの数平均値を意

図する。繊維長および繊維径の測定は、顕微鏡などで撮影した写真像上において、100個以上の繊維状充填材を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて像を画像化し計算機処理する方法や、写真から直接測り取る方法などにより定量化できる。

本発明のポリエステル樹脂組成物において、繊維状充填材を添加する場合、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、繊維状充填材の添加量の上限値は30重量%であり、好ましくは25重量%であり、より好ましくは20重量%であり、とくに好ましくは15重量%である。上限値が30重量%より大きいと、寸法精度の低下、表面外観の低下を招く傾向がある。繊維状充填材の添加量の下限値は0.5重量%であり、好ましくは1.0重量%であり、より好ましくは1.5重量%である。添加量が0.5重量%より少ないと機械的特性や耐熱性の改善効果が得られ難くなる場合がある。

本発明で用いられるポリカーボネート樹脂は、とくに限定されるものではなく、脂肪族、脂環族、芳香族ポリカーボネートのいずれも含むものである。なか中でも芳香族ポリカーボネートが好ましい。芳香族ポリカーボネートは、多価フェノール類を含むことのある1種以上のビスフェノール類と、ビスアルキルカーボネート、ビスアリールカーボネート、ホスゲンなどの炭酸エステル類との反応により製造される。ビスフェノール類としては、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンすなわちビスフェノール-A、2,

2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-sec-ブチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジベンジルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、フェノールフタレインなどがあげられる。これらのなかで最も代表的なものは、ビスフェノール A である。

炭酸エステルの具体例については、ビスアルキルカーボネートとしてジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピル

カーボネート、ジ-n-ブチルカーボネートなどが、ビスアリールカーボネートとしてジフェニルカーボネート、ビス(2,4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)カーボネート、ビス(2-ニトロフェニル)カーボネート、ビス(2-シアノフェニル)カーボネート、ビス(4-メチルフェニル)カーボネート、ビス(3-メチルフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネートなどがあげられる。これらのなかでは、入手容易性、反応容易性から、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネートが最も好ましく用いられる。

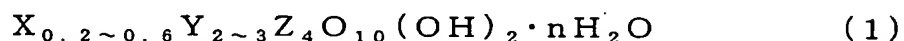
本発明で用いられるポリカーボネート樹脂の具体例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン型ポリカーボネート、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン型ポリカーボネート、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン型ポリカーボネート、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル型ポリカーボネート、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド型ポリカーボネート、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン型ポリカーボネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン型ポリカーボネート、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)ベンゼンなどがあげられる。

本発明で用いられるポリカーボネート樹脂の分子量にはとくに制限はないが、たとえば、テトラヒドロフラン(THF)溶媒によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)において、40℃で測定した重量平均分子量 M_w が、単分子量分散ポリスチレン換算で、15,000～

80,000、好ましくは30,000~70,000である。Mwが15,000未満であると得られる組成物の成形品の機械的特性が低くなる傾向があり、また80,000より大きい場合は成形時の流動性などの加工性に問題が生じる傾向がある。

本発明で用いられる層状ケイ酸塩とは、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから形成され、たとえば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などがあげられる。当該層状ケイ酸塩は、シラン系化合物や有機オニウム塩などの表面処理剤や膨潤剤などによる処理を行っていないものである。すなわち、本発明では、シラン系化合物や有機オニウム塩などの表面処理剤や膨潤剤などで膨潤性ケイ酸塩を処理する必要がないため、それら表面処理剤や膨潤剤などによる樹脂の劣化、着色、熱安定性の低下などの悪影響がない。

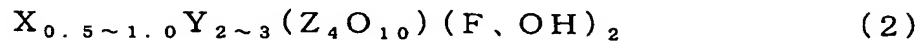
前記スメクタイト族粘土は下記一般式(1)：



(ただし、XはK、Na、 $1/2$ Ca、および $1/2$ Mgからなる群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、およびCrからなる群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、およびAlからなる群より選ばれる1種以上である。なお、 H_2O は層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する)で表される、天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、たとえば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイトおよびベントナイトなど、

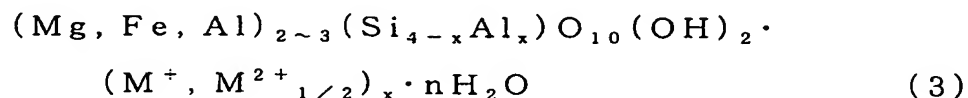
またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物があげられる。前記スメクタイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約10~17Åであり、凝集状態でのスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ1000Å~1000000Åである。

また、前記膨潤性雲母は下記一般式(2)：



(ただし、XはLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、およびSrからなる群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Ni、Mn、Al、およびLiからなる群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、Ge、Al、Fe、およびBからなる群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、および水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、たとえば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、およびナトリウム型四ケイ素雲母など、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物があげられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17Åであり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約1000~1000000Åである。

前記膨潤性雲母の中にはバーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、この様なバーミキュライト類相当品なども使用し得る。該バーミキュライト類相当品には三八面体型と二八面体型があり、下記一般式(3)：



(ただし、MはNaおよびMgなどのアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x = 0.6 \sim 0.9$ 、 $n = 3.5 \sim 5$ である)で表されるものがあげられる。前記バークュライト相当品の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ $10 \sim 17 \text{ \AA}$ であり、凝集状態での平均粒径は約 $1000 \sim 5000000 \text{ \AA}$ である。

層状ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

層状ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらのなかでは、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、入手の容易さ、得られるポリエステル樹脂組成物中での分散性およびポリエステル樹脂組成物の物性改善効果の点から好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対する層状ケイ酸塩の配合量の下限值は、代表的には0.1重量部であり、好ましくは0.3重量部であり、より好ましくは0.5重量部であり、さらに好ましくは1.0重量部であり、とくに好ましくは1.5重量部である。配合量の上限值は、代表的には45重量部であり、好ましくは40重量部であり、より好ましくは35重量部であり、さらに好ましくは30重量部であり、とくに好ましくは25重量部となるように調製される。層状ケイ酸塩の配合量の下限值が0.1重量部未満であると機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性、離型性の改善効果が不十分となる場合があり、上限値が45重量

部を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

繊維状充填材を添加する場合には、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対する層状ケイ酸塩の配合量の上限値は、30重量部であり、好ましくは28重量部であり、より好ましくは25重量部であり、さらに好ましくは23重量部であり、とくに好ましくは20重量部となるように調製される。上限値が30重量部を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

ポリカーボネート樹脂を添加する場合には、熱可塑性ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂からなる樹脂成分100重量部に対する層状層状ケイ酸塩の配合量の下限値および上限値は、繊維状充填材を添加しない場合と同様である。

また、層状ケイ酸塩に由来する熱可塑性樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には0.1重量%であり、好ましくは0.3重量%であり、より好ましくは0.5重量%であり、さらに好ましくは1.0重量%であり、とくに好ましくは1.5重量%となるように調製される。灰分率の上限値は、代表的には30重量%であり、好ましくは28重量%であり、より好ましくは25重量%であり、さらに好ましくは23重量%であり、とくに好ましくは20重量%となるように調製される。灰分率の下限値が0.1重量%未満であると機械的特性、荷重たわみ温度、耐熱性、寸法安定性、離型性の改善効果が不十分となる場合があり、上限値が30重量%を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

また、繊維状充填材を添加する場合には、灰分率の上

限値は、23重量%であり、好ましくは20重量%であり、より好ましくは18重量%であり、とくに好ましくは15重量%となるように調製される。灰分率の上限値が23重量%を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

ここで、灰分率とは、約620℃で熱可塑性樹脂組成物を加熱灰化した時に残留する層状ケイ酸塩成分の樹脂に対する重量比率をいい、たとえば、JIS K 7052に準じて測定される。

本発明の熱可塑性樹脂組成物中で分散している層状ケイ酸塩の構造・形状は、配合前の層状ケイ酸塩が有していたような、多数の層が積層してなる凝集構造とは全く異なる。すなわち、層状ケイ酸塩の層が劈開して互いに独立して細分化する。その結果、層状ケイ酸塩はポリエステル樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、配合前の層状ケイ酸塩に比べて著しく増大する。この様な薄板状の層状ケイ酸塩の分散状態は以下に述べる等価面積円直径[D]、分散粒子数[N]、アスペクト比（層長さ／層厚の比率）、平均層厚、最大層厚で表現され得る。

まず、等価面積円直径[D]を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の層状ケイ酸塩の該像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、ポリエステル樹脂組成物中に分散した層状ケイ酸塩のうち、等価面積円直径[D]が3000Å以下である層状ケイ酸塩の数の比率は20%以上であり、好ましくは35%以上であり、さらに好ましくは50%以上であり、とくに好ましくは65%以上である。等価面積円

直径[D]が3000Å以下である比率が20%未満であるとポリエステル樹脂組成物の機械的特性や荷重たわみ温度耐熱性、寸法安定性、寸法精度、成形性の改良効果が充分でなくなる傾向がある。また、本発明のポリエステル樹脂組成物中の層状ケイ酸塩の等価面積円直径[D]の平均値は5000Å以下であり、好ましくは4500Å以下であり、さらに好ましくは4000Å以下であり、とくに好ましくは3500Å以下である。等価面積円直径[D]の平均値が5000Åより大きいとポリエステル樹脂組成物の機械的特性、寸法精度や荷重たわみ温度、耐熱性の改良効果が充分でなくなり、また表面性も損なわれる傾向がある。下限値はとくにないが、おおよそ100Å未満では効果はほとんど変わらなくなるので、100Å未満にする必要はない。

等価面積円直径[D]の測定は、顕微鏡などを用いて撮影した像上で、100個以上の層状ケイ酸塩の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することによって定量化できる。

また、分散粒子数[N]値を、熱可塑性樹脂組成物の面積 $100\mu\text{m}^2$ における、層状ケイ酸塩の単位重量比率当たりの分散粒子数と定義すると、熱可塑性樹脂組成物中の層状ケイ酸塩の[N]値は、30以上であり、好ましくは40以上であり、さらに好ましくは50以上であり、とくに好ましくは60以上である。上限値はとくにないが、[N]値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、1000より大きくする必要はない。[N]値は、たとえば、次のようにして求められ得る。すなわち、熱可塑性樹脂組成物を約 $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 厚の超薄切片に切り出

し、該切片をTEMなどで撮影した像上で、面積が $100\mu\text{m}^2$ の任意の領域に存在する層状ケイ酸塩の粒子数を、用いた層状ケイ酸塩の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた層状ケイ酸塩の重量比率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を[N]値としてもよい。したがって、[N]値は熱可塑性樹脂組成物のTEM写真などを用いることにより定量化できる。

また、平均アスペクト比を、樹脂中に分散した層状ケイ酸塩の層長さ／層厚の比の平均値と定義すると、熱可塑性樹脂組成物中の層状ケイ酸塩の平均アスペクト比は10～300であり、好ましくは15～300であり、さらに好ましくは20～300である。平均アスペクト比が10未満であると、得られる熱可塑性樹脂組成物の機械的特性、弾性率、荷重たわみ温度、耐熱性や寸法安定性への改善効果が十分に得られない場合がある。また、300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

また、平均層厚を、薄板状で分散した層状ケイ酸塩の層厚みの平均値と定義すると、熱可塑性樹脂組成物中の層状ケイ酸塩の平均層厚の上限値は 500\AA 以下であり、好ましくは 450\AA 以下であり、より好ましくは 400\AA 以下である。平均層厚が 500\AA より大きいと、得られる熱可塑性樹脂組成物の機械的特性、荷重たわみ温度、耐熱性、寸法安定性への改良効果が十分に得られない場合がある。また、平均層厚の上限が 500\AA より大きいと、成形品の表面性が損なわれる他、寸法精度の改良効果が十分に得

られない場合がある。平均層厚の下限值はとくに限定されないが、 10Å より大きい。

また、最大層厚を、熱可塑性樹脂組成物中に薄板状に分散した層状ケイ酸塩の層厚みの最大値と定義すると、層状ケイ酸塩の最大層厚の上限值は、 2000Å 以下であり、好ましくは 1800Å 以下であり、より好ましくは 1500Å 以下である。最大層厚が 2000Å より大きいと、得られる熱可塑性樹脂組成物の表面性が損なわれ、寸法精度の改良効果が十分に得られない場合がある。層状ケイ酸塩の最大層厚の下限值はとくに限定されないが、 10Å より大きい。

層厚および層長さは、熱可塑性樹脂組成物を加熱溶融した後、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品などを、顕微鏡などを用いて撮影される像から求めることができる。

すなわち、かりに、 $X-Y$ 面上に前記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約 $0.5\sim 2\text{mm}$ 程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。前記のフィルムあるいは試験片を $X-Z$ 面あるいは $Y-Z$ 面と平行な面で約 $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約 $4\sim 10$ 万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、前記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の像上に置いて、 100 個以上の層状ケイ酸塩を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理することなどにより定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

前記のように本発明のポリエステル樹脂組成物中での層状ケイ酸塩の形態は微細な薄板状であるが、それら薄板状の層状ケイ酸塩が樹脂組成物中で部分的に遍在していると、機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性、成形性が効率良く改良されない場合がある。したがって、本発明のポリエステル樹脂組成物中で微細薄板状の層状ケイ酸塩は、むら無く均一に存在していることが物性発現の上で好ましい。前記のような、微細薄板状の層状ケイ酸塩の均一性は、樹脂組成物のレオロジーあ動、たとえば、平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0} \cdot \eta_0$ 、伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の3倍の値との差 $\eta_e - 3\eta$ 、異なる歪み速度で測定された伸長粘度の差 $\Delta\eta_e$ で表され得る。

前記平衡コンプライアンス J_{e0} は弾性変形の大きさの尺度であり、ゼロ剪断粘度 η_0 は塑性変形のしにくさの尺度である。したがって、平衡コンプライアンスとゼロ剪断粘度の積である $J_{e0} \cdot \eta_0$ は、樹脂の最大緩和時間の指標であり、高分子の絡み合いのほどけにくさを表す。平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 は、以下に示す方法に基づいて測定される。まず、応力制御型の溶融粘弾性測定装置を用い、試料をコーンアンドプレートにはさんで溶融させた後、一定の応力を加えて試料に生じる歪みを280℃で測定する。この時のクリープコンプライアンス $J(t)$ は次式(4)で定義される。

$$J(t) = \gamma(t) / \sigma \quad (4)$$

ここで $\gamma(t)$ は歪み、 σ は応力、 t は時間である。得られた歪みの値から $J(t)$ を求め、クリープ曲線を作成する。また、十分に時間が経過した後のクリープコンプライア

ンスは次式(5)のように近似的に表される。

$$J(t) = J_{e0} + t / \eta_0 \quad (5)$$

ここで、 J_{e0} は平衡コンプライアンス、 η_0 はゼロ剪断粘度である。したがって前記式(5)に従い、クリープ曲線を直線で近似し、その直線の切片から平衡コンプライアンス J_{e0} を算出し、直線の傾きから η_0 を算出する。前記式(5)の第一項(J_{e0})は弾性変形の大きさを、第二項(t / η_0)は塑性変形の大きさを表す。

したがって、温度280℃での本発明のポリエステル樹脂組成物の $J_{e0} \cdot \eta_0$ は、0.8秒以上であり、好ましくは0.9秒以上であり、より好ましくは1.0秒以上であり、さらに好ましくは1.2秒以上であり、とくに好ましくは1.5秒以上である。ポリエステル樹脂組成物の $J_{e0} \cdot \eta_0$ が0.8秒以上であれば、微細・薄板状の層状ケイ酸塩がポリエステル樹脂中に均一に分散されているといえ、それによって本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性や耐熱性、寸法精度、離型性が大幅に改善される。熔融成形を容易に行える他に、発泡成形においても、破泡が抑制されることによって独立気泡率および発泡倍率が高い発泡体を得られるなどの特長が付与される。本発明のポリエステル樹脂組成物の $J_{e0} \cdot \eta_0$ の上限値は、熔融成形性の点から20秒であり、好ましくは15秒であり、さらに好ましくは12秒である。

一方、前記の伸長粘度 η_e と剪断粘度の3倍値である 3η との差、 $\eta_e - 3\eta$ は、樹脂の歪み硬化性の指標と成り得る。歪み硬化性とは歪みが大きくなるに伴って伸長粘度が大きくなる性質をいう。歪み速度に関しては、日本レオロジー学会誌、vol. 13、p. 13~23に記載されてい

る。

棒状または短冊状に成形した試料を熔融状態で引っ張ることにより伸長粘度を測定する方法において、歪み硬化性が無い場合は、試料を引き延ばす（歪みを大きくする）に伴って伸長粘度の値が大きくなった後に 3η に近づき定常値に達する。一方、歪み硬化性がある場合は、歪みを大きくするに伴って伸長粘度の値が 3η から大きく立ち上がったのちに定常値に達する。すなわち、歪み硬化性がない場合の $\eta_e - 3\eta$ は 0 以下であり、歪み硬化性がある樹脂の $\eta_e - 3\eta$ は 0 より大きく、歪み硬化性が高いほどその値は大きい。 $\eta_e - 3\eta$ が歪み硬化性の指標と成り得るのはこうした理由による。

ポリエステル樹脂は熔融粘度が低いので、棒状または短冊状の試料を熔融状態でその形状を保持することができず、前記のような方法で伸長粘度を測定することができない。したがって、本発明のポリエステル樹脂組成物の伸長粘度の測定方法は、特願平 9-113038 号に記載された方法に従って行った。すなわち、直径が等しく、長さが長いダイと短いダイを付けたキャピラリーレオメーターを用いて、それぞれの熔融樹脂の圧力損失を測定する。次いで式(6)に従い、仮想的な長さ 0 のダイの圧力損失 p_0 を算出する。

$$p_0 = (p_2 \cdot L_1 - p_1 \cdot L_2) / (L_1 - L_2) \quad (6)$$

ここで、 p_1 は長いダイで測定される圧力損失、 p_2 は短いダイで測定される圧力損失、 L_1 は長いダイの長さ、 L_2 は短いダイの長さである。

剪断粘度 η および剪断速度 $\dot{\gamma}$ はキャピラリーレオメーターを用いて求めることができる。

伸長粘度 η_e および歪み速度 $\dot{\epsilon}$ は、それぞれ下記式 (7) および (8) で算出される。

$$\eta_e = [9 (n+1)^2 p_0^2] / 32 \eta \dot{\gamma}^2 \quad (7)$$

$$\dot{\epsilon} = 4 \eta \dot{\gamma}^2 / 3 (n+1) p_0 \quad (8)$$

$\dot{\gamma}$ は剪断速度、 η は剪断粘度である。

n はパワーローインデックスであり、下記式 (9) で定義される。

$$\eta = c \dot{\gamma}^{n-1} \quad (9)$$

c は定数である。

この様な方法で測定される η_e は伸長粘度である。

したがって前記の方法で求めた η_e 、 η から以下に示すようにして歪み硬化率を算出することができる。したがって、本明細書において、歪み硬化率とは次の方法で算出した値をいう。

前記方法で 280℃ における樹脂の伸長粘度と剪断粘度を測定した後、剪断速度と剪断粘度の関係を最小二乗法により下記式 (10) :

$$\eta = a \dot{\gamma}^p \quad (10)$$

で近似して a と p を求め、歪み速度と伸長粘度の関係を最小二乗法により下記式 (11) :

$$\eta_e = b \dot{\epsilon}^q \quad (11)$$

で近似して b と q を算出する。

$\dot{\epsilon} = 100 (1/s)$ 時の η_e と、 $\dot{\gamma} = 100 (1/s)$ 時の 3η との差 $\eta_e - 3\eta$ が本発明でいう歪み硬化性の指標となる。すなわち、

$$b \cdot 100^q - 3 a \cdot 100^p$$

で算出することができる。

したがって、本発明のポリエステル樹脂組成物では、

温度280℃、歪み速度100(1/s)での歪み硬化性の指標 $\eta_{0.3}$ は、300Pa·s以上であり、好ましくは350Pa·s以上であり、より好ましくは400Pa·s以上であり、さらに好ましくは500Pa·s以上であり、とくに好ましくは600Pa·s以上である。ポリエステル樹脂組成物の $\eta_{0.3}$ が300Pa·s以上であると、微細・薄板状の層状ケイ酸塩がポリエステル樹脂中に均一に分散されているといえ、それによって本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性や耐熱性、寸法精度、離型性が大幅に改善される。さらに熔融成形を容易に行える。上限値はとくにないが、15000Pa·s程度である。

また、伸長粘度は前記と同様の方法で求められ得る。したがって、本発明のポリエステル樹脂組成物では、温度280℃において、歪み速度100(1/s)での $\eta_{0.3}$ と歪み速度1000(1/s)での $\eta_{0.3}$ の差 $\Delta\eta_{0.3}$ が500Pa·s以上であり、好ましくは600Pa·s以上であり、より好ましくは700Pa·s以上である。本発明のポリエステル樹脂組成物の $\Delta\eta_{0.3}$ が500Pa·s以上であると、微細・薄板状の層状ケイ酸塩がポリエステル樹脂中に均一に分散されているといえ、それによって機械的特性や耐熱性、寸法精度、離型性が大幅に改善される。さらに熔融成形を容易に行える。上限値はとくにないが、15000Pa·s程度である。

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法にはとくに制限はないが、たとえば、(A)層状ケイ酸塩と水を含む層状ケイ酸塩－水分散体を調製する工程、(B)熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記層状ケイ酸塩－水分散体を混合する工程、(C)重合性プレポリマーを重合する工程、を包含する方法が好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法の工程(A)に関し、層状ケイ酸塩－水分散体を調製する方法はとくに限定されず、たとえば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズル1などで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類などをあげることができる。混合を効率よく行うためには、攪拌の回転数は500rpm以上、または300(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は25000rpmであり、剪断速度の上限値は500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行っても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値より大きい値で攪拌を行う必要はない。

層状ケイ酸塩－水分散体には、必要に応じて水と任意の割合で相溶する極性溶媒が含有される。該極性溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのグリコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド化合物、その他の溶媒であるジメチルスルホキシドや2-ピロリドンなどがあげられる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

前記の方法で層状ケイ酸塩－水分散体を調製することによって層状ケイ酸塩の初期の積層・凝集構造は消失し、

層同士の間隔が拡大していわゆる膨潤状態になる。膨潤状態を表す指標として底面間隔が用いられ得る。層状ケイ酸塩－水分散体における層状ケイ酸塩の底面間隔は、初期の底面間隔の3倍以上であり、好ましくは4倍以上であり、さらに好ましくは5倍以上である。底面間隔が3倍未満であると、本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物において層状ケイ酸塩が効率的に劈開・微分散化しない傾向がある。

層状ケイ酸塩－水分散体中に含有される層状ケイ酸塩の比率の上限値はとくに限定されないが、層状ケイ酸塩の分散性の点から、50重量%であり、好ましくは40重量%であり、より好ましくは30重量%であり、さらに好ましくは25重量%であり、とくに好ましくは20重量%である。層状ケイ酸塩の比率の下限値はとくに限定されないが、作業の効率性の点から、0.5重量%であり、好ましくは1.0重量%であり、より好ましくは1.5重量%であり、さらに好ましくは2.0重量%であり、とくに好ましくは3.0重量%である。

ここで、本明細書において、層状ケイ酸塩の初期の底面間隔とは、分散媒に添加する前の、単位層が互いに積層し凝集状態である粒子状の層状ケイ酸塩の底面間隔であることを意図する。底面間隔は小角X線回折法（SAXS）などで求めることができる。すなわち、層状ケイ酸塩－水分散体中の層状ケイ酸塩に由来するX線回折ピーク角値をSAXSで測定し、該ピーク角値をBraggの式に当てはめて算出することにより底面間隔を求め得る。

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法の工程(B)として、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポ

リマーと前記層状ケイ酸塩－水分散体を混合する工程を行い得る。

ここで、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとは、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる1種以上を意図する。

熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーとは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、およびジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分を意図する。

前記の芳香族ジカルボン酸としては、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルフォンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸などがあげられ、これらの置換体（たとえば、メチルイソフタル酸などのアルキル基置換体など）や誘導体（テレフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルなどのようなアルキルエステル化合物など）も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸およびp-ヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸およびこれらのエステル形成性誘導体も使用し得る。これらのモノマーの内の2種以上を混合して用いても良い。得られるポリエステル樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸などのような脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用し得

る。

前記酸成分の中では、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂の結晶性や強度、耐熱性、取扱い性、入手の容易さ、弾性率の点から、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、およびそれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

また、前記のジオール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのような脂肪族グリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどのような脂環式グリコール、1,4-フェニレンジオキシジメタノールのような芳香族ジオールを使用し得る。また、 ϵ -カプロラク톤のような環状エステルも使用し得る。これらの内の2種以上を混合して用いても良い。さらに、ポリエステル樹脂の弾性率を著しく低下させない程度の少量であるならば、長鎖型のジオール化合物（たとえば、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール）、およびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加重合体など（たとえば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加重合体など）などを組み合わせて使用しても良い。

前記ジオール成分の中では、取り扱い性および得られるポリエステル樹脂の強度、耐熱性、取扱い性、入手の容易性、弾性率などの点から、エチレングリコール、ブチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

また、熱可塑性ポリエステルの低重合度体とは、前記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、

かつ、溶融状態において層状ケイ酸塩を含む層状ケイ酸塩－水分散体が十分に均一分散できる程度の溶融粘度となる分子量を有するものを意味する。層状ケイ酸塩－水分散体の均一分散性の点から、低重合度体の対数粘度は 0.4 (dl/g) 未満であり、好ましくは 0.35 (dl/g) 以下であり、より好ましくは 0.30 (dl/g) 以下である。

なお、対数粘度が前記の範囲内であれば、溶融状態のポリエステル低重合度体には、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオール化合物またはそのエステル形成性誘導体からなる群から選択される1種または2種以上を新たに添加しても差し支えない。

前記の低重合度体を得る方法としてはとくに限定されない。熱可塑性ポリエステル樹脂の低重合度体を得る方法としては、たとえば、ジオール化合物で芳香族ジカルボン酸をエステル化する方法、芳香族ジカルボン酸アルキルエステルとジオール化合物をエステル交換する方法など、通常一般に行われる方法があげられる。このように、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオール化合物またはそのエステル形成性誘導体とを縮合反応させて得る方法のほか、熱可塑性ポリエステル樹脂の一部あるいは全部をジオール化合物で解重合して得る方法もあげられる。すなわち、たとえば、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂とジオール化合物の混合物を加熱し、 150°C 付近から熱可塑性ポリエステル樹脂の融点付近の温度範囲で解重合する方法、あるいは、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂を予め熱可塑性ポリエステル樹脂の融点以上で溶融状態とし、そこへジオール化合物を添加・攪拌しながら解重合する方法などが

あげられる。この場合、複数のジオール化合物を共重合して共重合ポリエステル樹脂にする場合は、前記熱可塑性ポリエステル樹脂を構成するジオール成分とは異なる構造のジオール化合物を添加して解重合に用いることができる。熱可塑性ポリエステルの解重合に用いられるジオール化合物としては、熱可塑性ポリエステルの重合性モノマーとして用いられる種々のジオール化合物と同種のものの1種または2種以上が用いられる。ポリエステル低重合度体を得る反応に必要な触媒はエステル交換触媒であり、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩およびアルコールなどの1種または2種以上を使用することが出来る。熱可塑性ポリエステルの解重合によって得る方法においては、反応に必要な触媒は通常は出発原料である熱可塑性ポリエステル樹脂に既に含有されているが、必要に応じて、前記のエステル交換触媒を新たに添加して使用することができる。

層状ケイ酸塩－水分散体と熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーとの混合方法はとくに限定されない。その様な方法としては、たとえば、押出機や重合反応機などを用いて熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーを熔融状態および／または溶液とし、次いで液体添加装置などを用いて層状ケイ酸塩－水分散体を添加・混合・脱気する方法などがあげられる。

混合する時期はとくに限定されず任意の段階で混合し得る。たとえば、熱可塑性ポリエステルの重合性モノマーの貯蔵・調製時（モノマー調製槽内など）、前記重合性モノマーのエステル交換反応時（エステル交換槽内）、エステル交換物を縮合重合して高分子量化する時

(重合槽内など)などに添加混合することができる。混合の方法は、たとえば、熔融状態または溶液にした熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと層状ケイ酸塩－水分散体を一括混合する方法や、層状ケイ酸塩－水分散体を連続的または逐次的に添加する方法があげられる。連続的または逐次的に添加する場合、層状ケイ酸塩－水分散体の添加速度はとくに限定されないが、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマー100重量部に対して、層状ケイ酸塩－水分散体を0.01～10.0重量部／分、好ましくは0.03～8.0重量部／分、より好ましくは0.05～6.0重量部／分で連続的にまたは逐次的に添加する。混合時の系の温度はとくに限定されないが、たとえば、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーが熔融状態であれば融点以上であり、好ましくは80℃～280℃であり、より好ましくは80℃～250℃であり、さらに好ましくは80℃～200℃である。前記の温度範囲であれば混合温度を一定にする必要はない。したがって、温度変動幅はとくに限定されないが、好ましくは100℃以下であり、より好ましくは80℃以下であり、さらに好ましくは50℃以下である。

以上、種々の方法で混合がなされ得るが、混合時、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーは熔融状態である方が生産性、系の取扱い性、無溶媒なので安全・環境・衛生面の点で好ましく、また、層状ケイ酸塩－水分散体を連続的・逐次的に添加する方法の方が層状ケイ酸塩の分散性、得られる樹脂組成物の物性改良の点で好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法では、工

程(C)として、前記熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーを高分子量化する工程を行い得る。高分子量化する方法はとくに限定されず、通常一般に行われる熱可塑性ポリエステル樹脂の重合方法によってなし得る。その様な方法としては、たとえば、熔融重縮合法あるいは固相重合法があげられる。

樹脂成分に他のジオール成分を共重合する場合は、熔融重縮合反応の任意の時期に所望のジオール化合物を添加・混合した後、熔融重縮合反応あるいは固相重合を続けて行うことにより得られる。反応に必要な触媒は、必要に応じて、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩、およびアルコールなどの1種または2種以上を添加して使用する。

高分子量化後の分子量は、フェノール／テトラクロロエタン（5／5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0（dl/g）であり、好ましくは0.30～1.8（dl/g）であり、より好ましくは0.30～1.5（dl/g）であり、さらに好ましくは0.30～1.2（dl/g）なるように調整される。対数粘度が0.3（dl/g）未満であると機械的特性が低く、また2.0（dl/g）より大きいと熔融粘度が高いために成形流動性が低下する傾向がある。

層状ケイ酸塩の分散状態は、工程(A)では極性溶媒を用いる場合は極性溶媒の種類、比率、極性溶媒を用いる順番、攪拌条件などによって、工程(B)では重合性プレポリマーの種類や分子量および層状ケイ酸塩－水分散体の添加速度などによって制御され得る。

すなわち工程(A)で、層状ケイ酸塩を分散させる際の攪拌力や剪断力が一定であり、分散媒として水と極性溶媒を用いる場合、極性溶媒の種類、混合比率および混合

の順番に伴い層状ケイ酸塩の膨潤・劈開の状態は変化する。たとえば、層状ケイ酸塩としてモンモリロナイトを用いた場合、分散媒として水のみを用いると、モンモリロナイトがほぼ単位層に近い状態にまで膨潤・劈開した層状ケイ酸塩－水分散体が調製される。それらの状態を保持するように工程(B)および(C)を行うことによって分散状態を制御し得る。一方、エタノール、テトラヒドロフラン(THF)、メチルエチルケトン(MEK)やN-メチルピロリドン(NMP)などの極性溶媒と水との混合溶媒を分散媒とした場合や、該極性溶媒にモンモリロナイトを分散させ次いで水を加えるなどした場合は、約数枚～約百数十枚程度の単位層が積層し、ほぼ数枚～約百数十枚分の厚みを有する層状ケイ酸塩を含有する層状ケイ酸塩－水分散体が調製される。それらの状態を保持するように、工程(B)、(C)を行うことによって分散状態を制御し得る。

また、層状層状ケイ酸塩が薄板状に均一微分散した層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂の製造方法は、たとえば、前記(A)層状ケイ酸塩と水を含有する層状ケイ酸塩－水分散体を調製する工程、に続いて(E)ポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーと前記層状ケイ酸塩－水分散体を混合する工程、(F)ポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーを重合する工程、を包含する方法によって製造することが好ましい。

工程(A)は前記と同一である。

前記工程(E)として、前記層状ケイ酸塩－水分散体およびポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーとを混合する工程を行う。ここで、ポリカーボネート樹脂の重

合性プレポリマーとは、重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる１種以上を意味する。

ポリカーボネート樹脂の重合性モノマーとは、ビスフェノール類、および炭酸エステル類ではあるが、すでに詳述しているのでここでは省略する。

また、ポリカーボネート樹脂の低重合度体とは、前記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、かつ、熔融状態において層状ケイ酸塩－水分散体が十分に均一分散できる程度の熔融粘度となる分子量を有するものを意味する。

前記の低重合度体を得る方法としてはとくに限定されず、界面重合法、ピリジン法、エステル交換法いずれをも採用できるが、なかでもエステル交換法による低重合体が好ましい。また、低重合体はポリカーボネート樹脂を解重合することによっても得られる。

層状ケイ酸塩－水分散体と重合性プレポリマーとの混合の方法は、前記工程(B)と同一である。

前記工程(F)として、ポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーを高分子量化する工程を行い得る。重合方法はとくに限定されず、通常一般に行われるポリカーボネート樹脂の重合方法によってなし得るが、操作性などから、エステル交換法が好ましく採用される。

エステル交換法では、炭酸ジエステル化合物を含む混合物に、ビスフェノール化合物を加えて、十分に攪拌しながら系を約280～300℃付近にまで加熱して、熔融状態でエステル交換反応させる。エステル交換法に必要な触媒としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の単体・酸化物、水酸化物、アミド化合物、アルコール、

フェノラートの他、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 PbO 、有機チタン化合物、第4級アンモニウム塩などの1種または2種以上を添加して使用し得る。

高分子量化後の分子量は、テトラヒドロフラン（THF）溶媒によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）において、40℃で測定した重量平均分子量 M_w が、単分子量分散ポリスチレン換算で、15,000～80,000、好ましくは30,000～70,000である。

熔融混練する方法としては、通常一般に用いられる公知の熔融混練機で行い得る。そのような熔融混練機としては、たとえば、1軸押出機、2軸押出機、バンバリミキサー、ロールなど、系に高い剪断力を与え得る混練機を意図する。とくにニーディングディスク部を有する噛み合い型2軸押出機が好ましい。

繊維状充填材を添加する場合、その製造方法はとくに限定されず、たとえば、熱可塑性ポリエステル樹脂および該樹脂中に分散した層状ケイ酸塩を含有する層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂と、繊維状充填材とを熔融混練することにより得られる。層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂と繊維状充填材とを熔融混練する方法はとくに限定されず、通常一般に用いられる混練機を用いることによって行い得る。その様な混練機の例としては、1軸押出機、2軸押出機、バンバリーミキサー、ロールなど、系に高い剪断力を与え得る混練機があげられる。

また、ポリカーボネート樹脂を添加する場合、その製造方法はとくに限定されないが、たとえば、熱可塑性ポリエステル樹脂に層状ケイ酸塩が予め薄板状に均一微分散されてなる層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を製造

した後、ポリカーボネート樹脂と溶融混練する方法、また逆に、ポリカーボネート樹脂に層状ケイ酸塩が予め薄板状に均一微分散されてなる層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂を製造した後、熱可塑性ポリエステル樹脂と溶融混練する方法、さらに、該層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂と該層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂を溶融混練する方法など、種々の方法によって製造することができる。

したがって、層状ケイ酸塩は熱可塑性樹脂組成物を構成する樹脂相の何れか 1 相に分散していても良いし、また 2 相以上に分散していても良い。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 α -オレフィンの単独重合体、2 種以上の α -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸などの酸化合物、またはグリシジルメタクリレートなどのエポキシ化合物で変性されていても良い。

また、機械的特性、成形性、耐熱性、寸法安定性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、たとえば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重

合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、およびポリアリレート樹脂などを単独または2種以上組み合わせて使用し得る。

さらに、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、および帯電防止剤などの添加剤を添加することができる。本発明で得られる熱可塑性樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性などに優れるため、たとえば、自動車部品、家庭用電気製品部品、精密機械部品、磁気記録テープ基材、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって、なんら限定されるものではない。

実施例、および比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。なお、とくに断らない場合は、原料の精製は行っていない。

(原料)

・ポリエチレンテレフタレート：鐘紡(株)のPBK2、対数粘度(η_{inh}) = 0.63 (dl/g) を用いた(以下、PETまたはPBK2と称す)。

・ポリブチレンテレフタレート：鐘紡(株)のPBT120、対数粘度(η_{inh}) = 0.82 (dl/g) を用いた(以下、PBTと称す)。

・ビスヒドロキシエチルテレフタレート：日曹丸善ケミ

カル(株)の NISSO-BHET を用いた(以下、BHET と称す)。

・テレフタル酸ジメチル：和光純薬(株)の和光特級を用いた(以下、DMT と称す)。

・エチレングリコール：日本触媒(株)のモノエチレングリコールを用いた(以下、EG と称す)。

・プロピレングリコール：和光純薬工業(株)のプロピレングリコール(JIS試薬特級)を用いた。

・1,4-ブタンジオール：東ソー(株)の1,4-ブタンジオールを用いた(以下、1,4-BD と称す)。

・層状ケイ酸塩：クニミネ工業(株)のクニピア F (モンモリロナイト、底面間隔 = 13 Å、以下クニピア F と称す)、コープケミカル(株)の ME100 (底面間隔 = 12 Å、以下、ME100 と称す)、豊順洋行(株)のベンゲル H V P (底面間隔 = 13 Å、以下、ベンゲル HVP と称す)を用いた。

・繊維状充填材：日本電気硝子(株)のガラス繊維 T-195 H (以下、T195H と称す)、大阪ガス(株)の炭素繊維ドナカーボ S-243 (以下、S243 と称す)を用いた。

・炭酸ジメチル：和光純薬(株)の炭酸ジメチルを用いた(以下、DMC と称す)。

・ビスフェノール A：三井化学(株)のビスフェノール A を用いた(以下、BPA と称す)。

・ポリカーボネート樹脂(PC樹脂)：出光石化(株)のタフロン A2200 を用いた(以下、A2200 と称す)。

また、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

(分散状態の測定)

厚み 50~100 μm の超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡(日本電子 JEM-1200EX)を用い、加速電圧 80kV で

倍率 4 万～100 万倍で層状ケイ酸塩の分散状態を観察撮影した。TEM 写真において、100 個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、層長、粒子数([N]値)、等価面積円直径[D]を、目盛り付きの定規を用いた手計測またはインタークエスト社の画像解析装置 PIA SIII を用いて処理することにより測定した。

平均アスペクト比は個々の層状ケイ酸塩の層長と層厚の比の数平均値とした。

[N]値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM 像上で、選択した領域に存在する層状ケイ酸塩の粒子数を求める。これとは別に、層状ケイ酸塩に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。前記粒子数を灰分率で除し、面積 $100 \mu\text{m}^2$ に換算した値を [N] 値とした。

平均層厚は個々の層状ケイ酸塩の層厚の数平均値、最大層厚は個々の層状ケイ酸塩の層厚の中で最大の値とした。

分散粒子が大きく、TEM での観察が不適当である場合は、光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製の光学顕微鏡 BH-2）を用いて前記と同様の方法で [N] 値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルは LINKAM 製のホットステージ THM600 を用いて $250 \sim 270^\circ\text{C}$ で熔融させ、熔融状態のままで分散粒子の状態を測定した。板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径／短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像などにおいて、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、前記最小となる長方形の短辺を意図する。

また、等価面積円直径 [D] はインタークエスト社の画

像解析装置 PIASIII を用いて処理することにより測定した。

(平衡コンプライアンス J_{e0} およびゼロ剪断粘度 η_0)

本発明のポリエステル樹脂組成物を、温度 280℃、圧力 $4.9 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ の条件で熱プレス成形し、厚さ 1.4 mm のシートを得た。得られたシートから直径 25 mm の円盤を切り出し、測定用試料とした。つぎに、応力制御型の溶融粘弾性測定装置 (レオメトリック・サイエンティフィック社、DSR-200) を用い、前記試料をコーンアンドプレートにはさみ、窒素雰囲気中、280℃で溶融させた後、そのまま 5000 秒静置し、一定応力 50 N/m^2 を加えて時計方向にねじり続け、クリープコンプライアンスを 280℃で測定した。

前記のようにして測定された式 (4) :

$$J(t) = \gamma(t) / \sigma \quad (4)$$

で表されるクリープコンプライアンス $J(t)$ のクリープ曲線を、式 (5) :

$$J(t) = J_{e0} + t / \eta_0 \quad (5)$$

のように直線で近似し、かかる直線の切片から平衡コンプライアンス J_{e0} および直線の勾配からゼロ剪断粘度 η_0 を算出した。

(伸長粘度 η_e および剪断粘度 η)

2本のキャピラリーレオメーターをならべた構成であるツインキャピラリーレオメーター (ロザンド・プレシジョン製) を用い、それぞれに $L_1 = 16 \text{ mm}$ 、 $D_1 = 1 \text{ mm}$ のダイ (これを長いダイと呼ぶ) と $L_2 = 0.25 \text{ mm}$ 、 $D_2 = 1 \text{ mm}$ のダイ (これを短いダイと呼ぶ) を取り付け、バレルおよびダイを 280℃に設定して、それぞれに同量

のポリエステル樹脂組成物を供給して熔融させる。その後、同時に押し出して剪断速度 $20 \sim 200$ ($1/s$) の範囲で圧力損失 p_1 および p_2 を測定した。得られた圧力損失の値から、仮想的な長さ 0 のダイの圧力損失 p_0 を次式 (6) を用いて算出した。

$$p_0 = (p_2 \cdot L_1 - p_1 \cdot L_2) / (L_1 - L_2) \quad (6)$$

ここで p_1 は長いダイで測定された圧力損失、 p_2 は短いダイで測定された圧力損失、 L_1 は長いダイの長さ、 L_2 は短いダイの長さである。

伸長粘度 η_e および歪み速度 $\dot{\epsilon}$ は、それぞれ下記式 (7) および (8) で算出される。

$$\eta_e = [9 (n+1) 2 p_0^2] / 32 \eta \dot{\gamma}^2 \quad (7)$$

$$\dot{\epsilon} = 4 \eta \dot{\gamma}^2 / 3 (n+1) p_0 \quad (8)$$

$\dot{\gamma}$ は剪断速度、 η は剪断粘度である。

n はパワーローインデックスであり、下記式 (9) で定義される。

$$\eta = c \dot{\gamma}^{n-1} \quad (9)$$

c は定数である。

剪断速度と剪断粘度の関係を最小二乗法により下記式 (10) :

$$\eta = a \dot{\gamma}^p \quad (10)$$

で近似して a と p を求め、歪み速度と伸長粘度の関係を最小二乗法により下記式 (11) :

$$\eta_e = b \dot{\epsilon}^q \quad (11)$$

で近似して b と q を算出する。

$\dot{\epsilon} = 100$ ($1/s$) 時の η_e と、 $\dot{\gamma} = 100$ ($1/s$) 時の 3η との差 $\eta_e - 3\eta$ が本発明でいう歪み硬化性の指標となる。すなわち、

$$b \cdot 100^a - 3 a \cdot 100^b$$

で算出した。

(荷重たわみ温度)

本発明の熱可塑性樹脂組成物を乾燥(140℃、5時間)した。型締圧75tの射出成形機(東芝機械(株)製、IS-75E)を用い、樹脂温度250~280℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約10×100×6mmの試験片を作製した。得られた試験片の荷重たわみ温度を、ASTM D-648にしたがって荷重1.82MPaで測定した。荷重たわみ温度は値が大きいほど耐熱性が優れているといえる。

(曲げ特性)

荷重たわみ温度の場合と同様にして作製した試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を、ASTM D-790にしたがって測定した。曲げ強度および曲げ弾性率は値が大きいほど曲げ特性が優れているといえる。

(反り)

本発明の熱可塑性樹脂組成物を乾燥(140℃、5時間)した後、型締圧75tの射出成形機(東芝機械(株)製、IS-75E)を用い、金型温度50℃、樹脂温度250~280℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を作製した。平面上に前記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内の1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値をノギスなどを用いて測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。反りは値が小さいほど、寸法精度が優れているといえる。

(異方性)

荷重たわみ温度の場合と同様の条件で作製した厚さ約 3 mm の JIS1 号ダンベル状試験片を用いた。前記ダンベル状試験片の中心部分を約 7 mm × 7 mm に切り取った。セイコー電子(株)社製の SSC-5200 および TMA-120C を用い、20℃ で 5 分間保持した後、20℃ から 150℃ の範囲を昇温速度 5℃ / 分で昇温した。30~120℃ の範囲の線膨張係数を、MD 方向と TD 方向について測定し、両者の比 (MD/TD) をもって異方性とした。異方性の値が 1 に近いほど、寸法精度に優れているといえる。

(表面光沢)

反りの場合と同様の条件で作製した平板状試験片の表面光沢を測定した。ERICHSEN 社のミニグロスマスター (mini glossmaster) を用い、反射角 60°、標準板 50% に対する相対値を求めた。表面光沢値が大きいほど優れているといえる。

(表面性)

前記ダンベル状試験片を用い、東京精密(株)製の表面粗さ計 surfcom1500A を用いて、中心線粗さを測定した。値は小さいほど表面が平滑であることを示している。

(比重)

前記のダンベル状試験片を用い、ミラージュ貿易(株)の電子比重計 ED-120T を用いて、比重を測定した。

(線膨張係数)

荷重たわみ温度の場合と同様の条件で作製した、厚さ約 3 mm の JIS1 号ダンベル状試験片を用いた。前記ダンベル状試験片の中心部分を約 7 mm × 7 mm に切り取った。セイコー電子(株)社製の SSC-5200 および TMA-120C を用い、20℃ で 5 分間保持した後、20℃ から 150℃ の範

囲を昇温速度 5℃／分で昇温した。

30～120℃の範囲の線膨張係数を算出した。

（離型性）

型締圧 35 t の射出成形機（日鋼（株）製、）、抜き勾配評価用金型（試験片形状：抜き勾配 = 1°、直径 20 mm、30 mm 長の円筒状）を用い、金型温度 120℃、樹脂温度 250～280℃の条件で射出成形を行い、離型性の程度を評価した。

（色調）

前記ダンベル状試験片を用い、目視で色調の評価をした。

（中心線平均粗さ）

前記ダンベル状試験片を用い、東京精密（株）製の表面粗さ計 surfcom1500A を用いて、中心線粗さを測定した。

（対数粘度）

得られたポリエステル樹脂組成物を乾燥（140℃、4 時間）した後、約 100 mg を精秤して、フェノール／1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン（1／1、重量比）混合溶媒 20 ml を加えて 120℃で溶解した。ウベローデ型粘度計を用いて、PET 系に関しては測定温度 25℃、PBT 系に関しては測定温度 20℃にて、自動粘度測定装置（ラウダ社製、ビスコタイマー）を用いて溶液粘度の測定を行い、下記式から対数粘度（ η_{inh} ）を求めた。

$$\eta_{inh} = \{ \ln(t / t_0) \} / C$$

（ただし、式中、 t は溶液の値、 t_0 は混合溶媒のみの値、 C は濃度（g／dl））

（灰分率）

繊維状充填材および層状ケイ酸塩に由来する、熱可塑

性樹脂組成物の灰分率は、JIS K 7052に準じて測定した。

実施例 1

工程 (A)

イオン交換水 3000 g と 160 g のクニピア F を湿式ミル（日本精機（株））を用いて 5000rpm、3 分間攪拌して混合することによって、クニピア F が約 5 重量％含有された層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

工程 (B)

反応器に 3000 g の BHET を投入し、乾燥窒素気流下、140℃で攪拌しながら熔融させた。次いで系を 140～150℃に保ち、180rpmで攪拌しながら層状ケイ酸塩－水分散体を徐々に添加することによって、BHET と層状ケイ酸塩－水分散体を混合した。添加速度は約 2000 g / 時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

層状ケイ酸塩－水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約 220～240℃になり、添加した層状ケイ酸塩－水分散体中の水の約 70～80% が系外に流出したことを確認した後、7.0 g のヒンダードフェノール系安定剤（旭電化（株）アデカスタブ AO60、以下 AO60 と称す）および 0.6 g の三酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）を投入し、系をさらに 280℃に昇温した。昇温後、系を減圧（0.5～5.0 torr (0.0665～0.665 MPa)）して熔融重縮合を行った。

前記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表 1 に示す。

表 1

実施例			1	2	3	4	5	6	7	8
工程 (A)	イオン交換水	g	3000	2500	2000	1600	1600	3000	3000	2000
	MeOH	g		500	500					
	EG	g			500					
	クニピアF	g	160	160	160			160	160	300
	ME100	g				160				
	ベンゲルHVP	g					160			
工程 (B)	重合性	BHET(*1)	g	3000	3000	3000	3000	3000		3000
	ブレ	DMT/EG(*2)	g					2400/1500		
	ポリマー	PET/EG(*3)	g						2400/500	
	対数粘度	g/dl	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.12	0.05
	水分散体の添加速度	g/h	2000	2000	2000	1400	1400	2000	800	2000
工程 (C)			溶 融 重 縮 合							
対数粘度	g/dl		0.59	0.60	0.61	0.59	0.59	0.60	0.61	0.58
灰分率	重量%		6.58	6.59	6.58	6.65	6.56	6.54	6.57	11.50
[D] ≤ 3000 Å の比率	%		90	65	40	83	96	87	80	86
[D] の平均値	Å		1090	2360	3400	1260	720	1160	1280	1120
分散粒子数 [N]	個/重量%・100 μ ²		132	44	30	122	208	116	94	129
平均アスペクト比	—		143	55	35	166	93	125	105	140
平均層厚	Å		75	240	390	88	60	85	105	80
最大層厚	Å		300	700	1350	350	250	380	500	320
J ₆₀ ・η ₀	秒		2.5	1.6	1.2	2.5	2.2	2.4	2.4	3.5
η ₀ ・3 _η	Pa・s		2477	1955	1526	2385	2899	2394	2110	3677
Δη ₀	Pa・s		2240	1718	1289	2148	2662	2157	1873	3210
曲げ強度	MPa		125	105	103	128	118	120	120	145
曲げ弾性率	MPa		6290	5070	4650	6250	5680	6080	6040	8050
荷重たわみ温度	℃		215	190	188	216	210	208	207	231
反り	mm		<0.1	0.2	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
線膨張係数 MD	10 ⁻⁵ /℃		5.62	6.69	6.8	5.63	5.68	5.78	5.8	5.32
TD	10 ⁻⁵ /℃		5.63	6.86	7.23	5.64	5.69	5.79	5.82	5.32
中心線平均粗さ	nm		22	60	85	21	15	22	22	32
離型性			◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎

(*1): BHET: ビスヒドロキシエチルテレフタレート

(*2): DMT (ジメチルテレフタレート) と EG (エチレングリコール) をエステル交換した物

(*3): PET (ポリエチレンテレフタレート樹脂) を EG で解重合して得られる PET オリゴマー

実施例 2

工程 (A)

1000 g のイオン交換水と 500 g の MeOH の混合溶媒と 160 g のクニピア F を高速攪拌機ホモジナイザー (日本精機 (株)) を用いて、5000rpm、10分攪拌・混合した。ついで 1500 g のイオン交換水を加えて、湿式ミル (日本精機 (株)) を用いて、さらに 5000rpm、15分間攪拌して

湿式粉碎することによって、層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

工程(B)と工程(C)は実施例1と同様の方法で行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表1に示す。

実施例 3

工程(A)

1000gのイオン交換水と500gのメタノールおよび500gのエチレングリコールからなる混合溶媒と160gのクニピアFを高速攪拌機ホモジナイザー(日本精機(株))を用いて、5000rpm、15分攪拌・混合した。ついで1000gのイオン交換水を加えて、湿式ミル(日本精機(株))を用いて、さらに5000rpm、20分間攪して拌湿式粉碎することによって、層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

工程(B)と工程(C)は実施例1と同様の方法で行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表1に示す。

実施例 4

工程(A)

1600gのイオン交換水と160gのME100を、湿式ミルを用いて6000rpm、15分間攪拌して混合することによって、ME100が約10重量%含有された層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

工程(B)(層状ケイ酸塩－水分散体の添加速度は約1400g/時間である)と工程(C)は実施例1と同様の方法で行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表1に示す。

実施例 5

ME100の代わりにベンゲルHVPを用いた以外は実施例4と同様の方法でポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表1に示す。

実施例6

工程(A)

実施例1と同様の方法でクニピアFが約5重量%含有された層状ケイ酸塩-水分散体を得た。

工程(B)

反応器に2400gのDMT、1500gのEG、7.0gのAO60および0.60gの $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を投入し、反応温度約150~190℃で約3時間攪拌して、DMTとEGをエステル交換させることにより、PETの低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は0.07(dl/g)であった。

系を170~190℃に保ち、180rpmで攪拌しながら層状ケイ酸塩-水分散体を徐々に添加することによって、低重合度体と層状ケイ酸塩-水分散体を混合した。添加速度は約2000g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程(C)

層状ケイ酸塩-水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約220~240℃になり、添加した層状ケイ酸塩-水分散体中の水の約70~80%が系外に流出したことを確認した後、0.8gの Sb_2O_3 を投入し、さらに280℃に昇温した。昇温後、減圧(0.5~5.0torr(0.0665~0.665MPa))して熔融重縮合を行った。前記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表1に示す。

実施例7

工程 (A)

実施例 1 と同様の方法でクニピア F が約 5 重量 % 含有された層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

工程 (B)

反応器に、2400 g の PET、500 g の EG、7.0 g の AO60 を投入し、乾燥窒素気流下、反応温度 180～240℃ で約 1 時間 30 分攪拌して過剰の EG を流出させながら PET の解重合を行うことにより PET の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.12 (dl/g) であった。低重合度体を 210～230℃ に保ち、100～180rpm で攪拌しながら、層状ケイ酸塩－水分散体を徐々に添加することによって、低重合度体と層状ケイ酸塩－水分散体を混合した。添加速度は約 800 g / 時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

層状ケイ酸塩－水分散体添加終了後、添加した層状ケイ酸塩－水分散体中の水の約 70～80% が系外に流出したことを確認したのち系を 280℃ に昇温した。昇温後、系を減圧 (0.5～5.0 torr (0.0665～0.665 MPa)) して熔融重縮合を行った。前記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果は表 1 に示す。

実施例 8

工程 (A)

5600 g のイオン交換水と 300 g のクニピア F を、湿式ミルを用いて 5000rpm、3 分間攪拌して混合した。その後、加熱できる攪拌容器に移し換え、100rpm で攪拌しながら加熱して約 3600 g の水を蒸発させることによって、クニピア F が約 13 重量 % 含有された層状ケイ酸塩－水

分散体を得た。

工程(B)と工程(C)は実施例1と同様の方法で行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表1に示す。

実施例 9

工程(A)

実施例1と同様の方法でクニピアFが約5重量%含有された層状ケイ酸塩-水分散体を得た。

工程(B)

反応器に2300gのDMT、1500gの1,4-BD、7.0gのAO60および0.60gの $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を投入し、反応温度約160~190℃で約3時間攪拌して、DMTと1,4-BDをエステル交換させることにより、PBTの低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は0.09(dl/g)であった。

系を180~190℃に保ち、180rpmで攪拌しながら層状ケイ酸塩-水分散体を徐々に添加することによって、低重合度体と層状ケイ酸塩-水分散体を混合した。添加速度は約2000g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程(C)

層状ケイ酸塩-水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約220~240℃になり、添加した層状ケイ酸塩-水分散体中の水の約70~80%が系外に流出したことを確認した後、さらに270℃に昇温した。昇温後、減圧(0.5~5.0torr(0.0665~0.665MPa))して熔融重縮合を行った。前記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表3に示す。

比較例 1

反応器に 2400 g の DMT、1500 g の EG、7.5 g の AO60 および 0.60 g の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を投入し、反応温度約 150～190℃ で約 3 時間攪拌して DMT と EG をエステル交換させた。その後、0.60 g の Sb_2O_3 を添加し、反応温度 270～280℃、減圧下 (0.8～5.0 torr (0.107～0.665 MPa)) 熔融重縮合を行い、PET 樹脂を得、評価した。結果は表 2 に示す。

表 2

比較例		1	2	3	4	5	6
クニピアF	g		160	160	160	160	256
EG	g	1500		3000	3000		
1,4-BD	g						
イオン交換水	g						768
BHET	g		3000	3000			
DMT	g	2400			2400		
PET	g					2400	4000
製造方法		溶融重縮合			溶融混練		
対数粘度	g/dl	0.63	0.63	0.62	0.62	0.63	0.60
灰分率	重量%	0.00	6.60	6.59	6.59	6.60	6.60
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	未測定	0	0	0	0	0
[D] の平均値	Å	未測定	26500	19500	21600	23100	18300
分散粒子数[N]	個/ 重量%・100 μ ²	未測定	1	3	3	1	10
平均アスペクト比(*1)	—	未測定	1.5	1.6	1.5	1.5	2.5
平均層厚(*2)	Å	未測定	3.2万	3600	5400	3.0万	2800
最大層厚(*3)	Å	未測定	90万	8800	1.5万	90万	7900
J _{eo} ・η ₀	秒	0.20	0.21	0.23	0.21	0.20	0.20
η ₀ -3η	Pa・s	175	182	185	180	178	178
Δη ₀	Pa・s	244	250	256	249	246	246
曲げ強度	MPa	104	103	104	103	104	105
曲げ弾性率	MPa	2970	3060	3240	3100	3080	3210
荷重たわみ温度	℃	140	146	148	146	146	147
反り	mm	測定不可(*4)					
線膨張係数 MD	10 ⁻⁵ /℃	7.41	7.39	7.38	7.39	7.40	7.39
TD	10 ⁻⁵ /℃	12.22	12.18	12.09	12.15	12.18	12.10
中心線平均粗さ	nm	20	806	668	724	826	652
離型性	—	×	×	×	×	×	×

(*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(*4): 成形品が著しく変形したために測定不可であった。

表 3

			実施例			比較例	
			9	10	11	7	8
工程 (A)	イオン交換水	g	3000	2300	1800		
	EtOH	g	0	700	1200		
	クニピアF	g	160	160	160		
工程 (B)	重合性	DMT/BD(*1)	g	2300/1500	2300/1500	2300/1500	
	プレポリマー	対数粘度	g/dl	0.09	0.09	0.09	
	水分散体の添加速度	g/h	2000	2000	2000		
工程(C)			熔融重縮合				
クニピアF			g			0	160
1,4-BD			g			1500	3000
DMT			g			2300	2300
対数粘度			g/dl	0.80	0.82	0.82	0.82
灰分率			重量%	6.58	6.60	6.58	0.00
[D] ≤ 3000 Å の比率			%	86	52	28	未測定
[D] の平均値			Å	1170	2850	4500	未測定
分散粒子数[N]			個/ 重量%・100 μ ²	115	41	30	未測定
平均アスペクト比			—	124	45	18	未測定
平均層厚			Å	88	280	460	未測定
最大層厚			Å	380	860	1810	未測定
J ₉₀ ・η ₀			秒	2.8	1.2	0.9	0.25
η ₀ -3 _n			Pa・s	2560	756	483	189
△η ₀			Pa・s	2341	1074	669	262
曲げ強度			MPa	141	120	101	85
曲げ弾性率			MPa	5760	4610	3980	2610
荷重たわみ温度			℃	195	183	178	160
反り			mm	<0.1	0.4	0.7	10.9
線膨張係数	MD	10 ⁻⁵ /℃	5.53	5.95	6.21	6.89	6.87
	TD	10 ⁻⁵ /℃	5.54	6.46	7.42	14.23	14.22
中心線平均粗さ			nm	22	60	95	20
離型性				◎	◎	○	○

(*1): DMTと1,4-BD(1,4-ブタンジオール)をエステル交換したもの

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*4): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

比較例 2

実施例 1 と同様の方法で 3000 g の BHET を熔融させた。次いで系を 140~150℃ に保ち、180rpm で攪拌しながら 160 g のクニピア F を徐々に添加した後、7.0 g の A O 60 および 0.8 g の Sb₂O₃ を投入した。系を 280℃ に昇温した後、系を減圧 (0.5~5.0 torr) して熔融重縮合を行った。結果を表 2 に示す。

比較例 3

3000 g の EG と 160 g の クニピア F を湿式ミル（日本精機（株））を用いて 5000rpm、3 分間攪拌して混合物を得た。

ついで、実施例 1 と同様の方法で熔融させ 140～150℃ に保った 3000 g の BHET を 180rpm で攪拌しながら、前記混合物を徐々に添加した。添加速度は約 2000 g / 時間である。7.0 g の AO60 および 0.8 g の Sb_2O_3 を投入し、系を 280℃ に昇温してを減圧（0.5～5.0 torr（0.0665～0.665 MPa））することによって熔融重縮合を行った。。結果を表 2 に示す。

比較例 4

比較例 2 と同様の方法で調製した EG と クニピア F を含む混合物と、2400 g の DMT、7.0 g の AO60 および 0.60 g の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を反応器に投入し、温度約 160～190℃ で約 3 時間攪拌して、DMT と EG をエステル交換させることにより、クニピア F の存在下で PET の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.07 (dl/g) であった。昇温して系の温度が約 240℃ になった時点で 0.8 g の Sb_2O_3 を投入し、280℃ に昇温した。昇温後、減圧（0.5～5.0 torr（0.0665～0.665 MPa））して熔融重縮合を行った。結果を表 2 に示す。

比較例 5

2400 g の PET と 160 g の クニピア F および 7.0 g の AO60 をドライブレンドした。ついで、2 軸押出機（日本製鋼（株）製、LABOTEX30）を用い、温度 250～270℃、回転数 100rpm の条件で、ドライブレンドしたものを熔融混練した。結果を表 2 に示す。

比較例 6

768 g のイオン交換水と256 g のクニピア F とを超音波をかけて混合し、クニピア F を膨潤させた。

2 軸押出機（日本製鋼（株）、TEX44）を用い、温度250～270℃、回転数350rpmの条件にて、4000 g のPET樹脂と前記混合物を熔融混練した。揮発する水分はベント口から減圧除去した。結果を表2に示す。

比較例 7

反応器に2300 g のDMT、1500 g の1,4-BD、7.5 g のAO60、0.60 g のTi(OBu)₄を投入し、反応温度約140～180℃で約3時間攪拌してDMTと1,4-BDをエステル交換させた。その後、反応温度250～270℃で、減圧下(0.8～5.0 torr(0.107～0.665 MPa)) 熔融重縮合を行いPBT樹脂を得た。結果を表3に示す。

比較例 8

3000 g の1,4-BDと160 g のクニピア F を湿式ミル（日本精機（株））を用いて5000rpm、3分間攪拌して混合物を得た。2300 g のDMT、前記の混合物、7.0 g のAO60および0.60 g のTi(OBu)₄を反応器に投入し、温度約160～190℃で約3時間攪拌して、DMTと1,4-BDをエステル交換させることにより、クニピア F の存在下でPBTの低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は0.08 (dl/g) であった。ついで、系を270℃に昇温した後、減圧(0.5～5.0 torr(0.0665～0.665 MPa)) して熔融重縮合を行った。結果を表3に示す。

比較例 9

3000 g のイオン交換水に160 g のモンモリロナイトを加え、日本精機（株）製の湿式ミルを用いて5000rpm、

5 分間攪拌して混合した。その後、16 g の γ -(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン (日本ユニカー(株)の A-1120) を加えてから、さらに 2 時間攪拌することによって分散体を調製した。ついで、反応器に前記の分散体と 3000 g の BHET を投入し、100~150℃で攪拌しながら水を除去した。水を除去した後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約 220~240℃ になった時点で、7.0 g の AO60 および 0.6 g の Sb_2O_3 を投入し、さらに 280℃ に昇温した。昇温後、系を減圧 (0.5~5.0 torr (0.0665~0.665 MPa)) して熔融重縮合を行うことによって樹脂組成物を得た。実施例 1 で得られたポリエステル樹脂組成物と色調を目視で比較評価した結果、比較例 9 ではシラン系化合物を用いたために、試験片には著しく茶褐色に着色した。実施例 1 の試験片にはそのような着色は見られなかった。結果を表 4 に示した。

表 4

			実施例			比較例	
			12	13	14	9	10
工	イオン交換水	g	1600	1250	1070		
程	EtOH	g		350	530		
(A)	ME100	g	160	160	160		
工	重合性	DMT/PG(*1)	g	2300/1750	2300/1750		
程	プレポリマー	対数粘度	g/dl	0.08	0.08		
(B)	水分散体の添加速度	g/h	1400	1400	1400		
工程(C)			熔融重合				
ME100			g			0	160
プロピレングリコール			g			1750	3000
DMT			g			2300	2300
対数粘度			g/dl	0.71	0.72	0.72	0.73
灰分率			重量%	6.62	6.64	6.65	0.00
[D] ≤ 3000 Å の比率			%	79	70	35	未測定
[D] の平均値			Å	1430	2110	4230	未測定
分散粒子数[N]			個/ 重量%・100 μ ²	107	85	50	未測定
平均アスペクト比			—	151	116	27	未測定
平均層厚			Å	95	117	410	未測定
最大層厚			Å	410	600	1630	未測定
J ₉₀ ・η ₀			秒	2.7	2.3	0.9	0.23
η ₀ ・3 _η			Pa・s	2460	2105	512	180
Δη ₀			Pa・s	2210	1860	721	254
曲げ強度			MPa	127	120	101	2950
曲げ弾性率			MPa	5840	5130	4230	108
荷重たわみ温度			℃	203	196	182	180
反り			mm	< 0.1	0.2	0.6	測定不可(*5)
線膨張係数 MD			10 ⁻⁵ /℃	5.79	6.01	6.92	7.12
TD			10 ⁻⁵ /℃	5.85	6.24	7.48	11.58
中心線平均粗さ			nm	22	30	90	22
離型性				◎	◎	○	×
							△

(*1): DMTとプロピレングリコールをエステル交換したもの

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*4): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(*5): 成形品が著しく変形したために測定不可であった。

実施例 10 および 11

工程 (A)

表 3 に示した量のイオン交換水とエタノールとクニピア F を高速攪拌機ホモジナイザー（日本精機（株））を用いて、5000rpm、15分攪拌・混合した。

工程 (B) と工程 (C) は実施例 9 と同様の方法で行い、ポ

リエステル樹脂組成物を得、評価した。

実施例 1 2

工程 (A)

実施例 4 と同様の方法で ME100 が約 10 重量 % 含有された層状ケイ酸塩 - 水分散体を得た。

工程 (B)

反応機に 2300 g の DMT、1750 g のプロピレングリコール、7.0 g の AO60 および 0.60 g の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を投入し、反応温度約 150~200℃ で攪拌して DMT とプロピレングリコールをエステル交換させることにより、ポリプロピレンテレフタレート樹脂 (PPT) の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.08 (dl/g) であった。

系を 180~190℃ に保ち、180rpm で攪拌しながら層状ケイ酸塩 - 水分散体を徐々に添加することによって、低重合度体と層状ケイ酸塩 - 水分散体を混合した。添加速度は約 1400 g / 時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

層状ケイ酸塩 - 水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約 220~240℃ になり、添加した層状ケイ酸塩 - 水分散体中の水の約 70~80% が系外に流出したことを確認し、0.5 g の Sb_2O_3 を添加し、さらに 270℃ に昇温した。昇温後、減圧 (0.8~5.0 torr (0.107~0.665 MPa)) して熔融重縮合を行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

実施例 1 3 および 1 4

工程 (A)

表 4 に示した量のイオン交換水とエタノールと ME100 を高速攪拌機ホモジナイザー（日本精機（株））を用いて、5000rpm、15分攪拌・混合した。工程（B）と工程（C）は実施例 12 と同様の方法で行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

比較例 9

反応機に 2300 g の DMT、1750 g のプロピレングリコール、7.5 g の AO60、0.60 g の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を投入し、反応温度約 150～200℃ で攪拌して DMT とプロピレングリコールをエステル交換させた。その後、0.5 g の Sb_2O_3 を添加し、反応温度 250～270℃ で、減圧下（0.8～5.0 torr（0.107～0.665 MPa））熔融重縮合を行い PPT 樹脂を得、評価した。

比較例 10

3000 g のプロピレングリコールと 160 g の ME100 を湿式ミル（日本精機（株））を用いて 5000rpm、3 分間攪拌して混合物を得た。2300 g の DMT、前記の混合物、7.0 g の AO60 および 0.60 g の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を反応器に投入し、温度約 150～200℃ で攪拌して、DMT とプロピレングリコールをエステル交換させることにより、ME100 の存在下で PPT の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.07（dl/g）であった。次いで、 Sb_2O_3 を添加し、系を 270℃ に昇温した後、減圧（0.8～5.0 torr（0.107～0.665 MPa））して熔融重縮合を行った。

比較例 11

3000 g のイオン交換水に 160 g のモンモリロナイトを加え、日本精機（株）製の湿式ミルを用いて 5000rpm、5 分間攪拌して混合した。その後、16 g の γ-（2-アミ

ノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン (日本ユニカー(株)のA-1120) を加えてから更に、2時間攪拌する事によって分散体を調製した。次いで、反応器に上記の分散体と3000gのBHETを投入し、100~150℃で攪拌しながら水を除去した。水を除去した後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約220~240℃になった時点で、7.0gのAO60および0.6gの Sb_2O_3 を投入し、更に280℃に昇温した。昇温後、系を減圧(0.5~5.0torr)して熔融重縮合を行う事によって樹脂組成物を得た。実施例1で得られたポリエステル樹脂組成物と色調を目視で比較評価した結果、比較例9ではシラン系化合物を用いたために、試験片には著しく茶褐色に着色した。実施例1の試験片にはその様な着色は見られなかった。結果は表3に示す。

表 5

				実施例1	比較例11
工程(A)	イオン交換水		g	3000	3000
	クニピアF		g	160	160
	A1120		g		16
工程(B)	重合性	BHET(*1)	g	3000	3000
	プレポリマー	対数粘度	g/dl	0.05	0.05
	分散体の添加速度		g/h	2000	一括混合後、水置換
工程(C)			—	熔融重縮合	
色調			—	極薄い灰色	茶褐色

(*1):BHET:ビスヒドロキシエチルテレフタレート

実施例 1 5

実施例1と同様の方法でポリエステル樹脂組成物を得た。得られたポリエステル樹脂組成物を140℃、5時間

乾燥し、型締め圧75 tの射出成形機を用いて寸法約10×100×6mmの試験片を作製した。作製した試験片は粉碎、乾燥して前記と同じ条件にて射出成形し、前記と同じ試験片を作製した。このリサイクル操作を5回繰り返し、繰り返し毎に試験片の曲げ弾性率と曲げ強度をASTM D-790に従って測定した。

表 6

		実施例15					比較例12							
		リサイクル操作の回数					元試料	リサイクル操作の回数						
		1	2	3	4	5		1	2	3	4	5		
灰分率	重量%	6.58	6.59	6.58	6.57	6.58	6.57	14.5	14.5	14.4	14.5	14.5	14.4	14.4
[D] ≤ 3000Å の比率	%	90	90	91	90	91	90							
[D] の平均値	A	1090	1080	1080	1050	1050	1040							
分散粒子数[N]	個/重量%・100 μ ²	132	135	133	135	136	137							
平均アスペクト比	—	143	141	141	141	140	139							
平均層厚	A	75	76	74	74	72	72	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
最大層厚	A	300	300	300	280	280	250							
J _ω ・η ₀	秒	2.5	2.5	2.5	2.6	2.6	2.6							
η ₀ -3η	Pa・s	2477	2456	2451	2447	2443	2439							
Δ η ₀	Pa・s	2240	2228	2219	2207	2198	2150							
曲げ強度	MPa	125	124	124	121	120	120	132	121	110	105	103	102	102
曲げ弾性率	MPa	6290	6280	6350	6340	6320	6300	6250	5440	4720	4100	3570	3210	3210
荷重たわみ温度	℃	215	215	214	214	214	213	231	208	192	185	180	178	178
反り	mm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	15.6	12.3	10.4	9.6	8.2	7.1	7.1
線膨脹係数 MD	10 ⁻⁵ /℃	5.62	5.64	5.64	5.67	5.66	5.69	2.58	4.12	5.18	5.96	6.78	7.45	7.45
TD	10 ⁻⁵ /℃	5.63	5.65	5.66	5.68	5.67	5.72	8.56	9.75	10.62	11.36	11.95	12.42	12.42

比較例 1 2

4000 g の PET と 400 g の ガラス 繊維 (日本 電気 硝子 (株) T-195H) お よ び 8.0 g の AO60 を ド ラ イ ブ レ ン ド し

た。次いで、2軸押出機（日本製鋼（株）製、LABOTEX30）を用い、温度250～270℃、回転数100rpmの条件で熔融混練した。熔融混練したものを、実施例15と同様の方法でリサイクル操作を行い、繰り返し毎に試験片の曲げ弾性率と曲げ強度をASTM D-790に従って測定した。

実施例16および17

湿式ミルを用いて、イオン交換水10Lと表7に示した量の220gのME100を混合し、80℃に加熱した。温度約80℃のまま系を攪拌しながら4000gのBHETを連続的に添加し、溶解することによって混合液を得た。混合液は、スプレードライヤー（大川原加工機（株）のFOC16）にて乾燥粉体化した。送風設定温度は280℃、出口設定温度は80℃とした。得られた粉末3500g、7.5gのAO60および0.45gの Sb_2O_3 を投入し、重合反応温度280℃で、減圧下、ポリエチレンテレフタレート（PET）を熔融重縮合反応で重合することによって層状ケイ酸塩を含有する熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を製造した。該熱可塑性ポリエステル樹脂組成物におけるPETの対数粘度は0.62（dl/g）であった。

表 7

		実施例	
		16	17
イオン交換水	g	10000	10000
ME100	g	220	440
重合性プレポリマー(*1)	g	4000	4000
製 造		スプレードライ	
		溶融重縮合	
対数粘度	g/dl	0.62	0.59
灰分率	重量%	6.58	12.75
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	87	84
[D] の平均値	Å	1090	1160
分散粒子数[N]	個/重量%・100 μ ²	128	120
平均アスペクト比	—	146	135
平均層厚	Å	82	89
最大層厚	Å	350	410
J _{eo} ・η ₀	秒	2.9	4.1
η ₀ - 3 η	Pa・s	2720	3890
Δ η ₀	Pa・s	2463	4030
曲げ強度	MPa	131	135
曲げ弾性率	MPa	6340	8850
荷重たわみ温度	℃	215	230
反り	mm	<0.1	<0.1
線膨張係数 MD	10 ⁻⁵ /℃	5.58	5.32
TD	10 ⁻⁵ /℃	5.59	5.33
中心線平均粗さ	nm	22	22
離型性		◎	◎

(*1):ビスヒドロキシエチルテレフタレート

製 造 例 1

イオン交換水 3500 g と 185 g のクニピア F を湿式ミル（日本精機（株））を用いて 5000rpm、10 分間攪拌して混合することによって、クニピア F が約 5 重量% 含有された層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

反応器に 3000 g の BHET を投入し、乾燥窒素気流下、140℃ で攪拌しながら溶融させた。ついで系を 150～170℃ に保ち、150rpm で攪拌しながら層状ケイ酸塩－水分散体を徐々に添加することによって、BHET と層状ケイ酸塩－水分散体を混合した。添加速度は約 2000 g / 時間

である。蒸発する水は系外に流出させた。

層状ケイ酸塩－水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約220～240℃になり、添加した層状ケイ酸塩－水分散体中の水の約70～80%が系外に流出したことを確認した後、7.0gのヒンダードフェノール系安定剤（旭電化（株）アデカスタブAO60、以下、AO60と称す）および0.6gの三酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）を投入し、系をさらに280℃に昇温した。昇温後、系を減圧（0.5～5.0torr）して熔融重縮合を行うことによって層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を得た（製造例2～6も同様）。

原料の使用量は表8に示す。

表 8

製 造 例			1	2	3	4	5	6
層状ケイ酸塩 水－分散体	イオン交換水	g	3500	3500	3500	2000	3500	3500
	クニピアF	g	185			75		185
	ME100	g		185				
	ベンゲルHVP	g			185		350	
	添加速度	g/h	2000	2000	2000	2000	1500	1800
重合性 プレポリマー	BHET	g	3000	3000	3000	3000	3000	
	DMT	g						2200
	1,4-BD	g						1500
重 合			熔融重縮合					

製造例 2

クニピアFの代わりに185gのME100を用いた以外は製造例1と同様の方法で層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を得た。

製造例 3

クニピアFの代わりに185gのベンゲルHVPを用いた

以外は製造例 1 と同様の方法で層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を得た。

製造例 4

イオン交換水を 2000 g とし、クニピア F を 75 g とした以外は製造例 1 と同様の方法で層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を得た。

製造例 5

クニピア F の代わりに 350 g のベンゲル H V P を用いた以外は製造例 1 と同様の方法（ただし、層状ケイ酸塩－水分散体の添加速度は約 1500 g / 時間である）で層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を得た。

製造例 6

製造例 1 と同様の方法でクニピア F が約 5 重量 % 含有された層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

反応器に 2200 g の DMT、1500 g の 1, 4-BD、7.0 g の AO60 および 0.60 g の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を投入し、反応温度約 160~190℃ で約 3 時間攪拌して、DMT と 1, 4-BD をエステル交換させることにより、PBT の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.09 (dl/g) であった。

系を 180~190℃ に保ち、180rpm で攪拌しながら層状ケイ酸塩－水分散体を徐々に添加することによって、低重合度体と層状ケイ酸塩－水分散体を混合した。添加速度は約 1800 g / 時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

層状ケイ酸塩－水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約 220~240℃ になり、添加した層状ケイ酸塩－水分散体中の水の約 70~80% が系外に

流出したことを確認した後、さらに270℃に昇温した。昇温後、減圧（0.5～5.0torr）して熔融重縮合を行い、層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を得た。

実施例 18

2軸押出機（日本製鋼（株）、LABOTEX30）を用い、製造例1で得られた層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂2250gおよび250gのT195Hを、設定温度260～280℃、回転数100rpmの条件で熔融混練することによって強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表9に示す（実施例19～24も同様）。

表 9

実施例			18	19	20	21	22	23	24
層状ケイ酸塩含有 ポリエステル樹脂	a (*1)	g	2250					2250	
	b (*2)	g		2250					
	c (*3)	g			2250				
	d (*4)	g				2250			
	e (*5)	g					2250		
	f (*6)	g							2250
	灰分率(*7)	重量%	7.54	7.55	7.64	3.12	13.11	7.54	7.54
繊維状充填材	T195H	g	250	250	250	100	400		250
	S243	g						250	
対数粘度		g/dl	0.60	0.60	0.60	0.62	0.58	0.60	0.80
灰分率(*8)		重量%	16.72	16.75	16.87	7.21	26.22	16.72	16.73
[D] ≤ 3000 Å の比率		%	91	85	94	92	88	90	86
[D] の平均値		Å	1080	1260	790	1050	850	1080	1110
分散粒子数[N]		個/ 重量%・100 μ ²	135	124	210	137	198	130	140
平均アスペクト比		-	146	127	103	142	97	145	145
平均層厚		Å	74	94	60	76	65	75	76
最大層厚		Å	300	380	250	310	290	300	310
曲げ強度		MPa	175	168	165	121	120	188	210
曲げ弾性率		MPa	8690	8590	8510	5410	12070	9650	7180
荷重たわみ温度		℃	240	238	237	208	247	245	216
反り		mm	3.8	4.2	3.7	3.1	4.8	3.9	1.1
異方性(線膨張係数 MD/TD)		-	0.65	0.64	0.64	0.73	0.59	0.67	0.63
光沢		%	91.4	90.6	92.5	93.5	85.1	90.8	88.6
比重			1.490	1.491	1.489	1.429	1.596	1.443	1.485

(*1): 製造例1の方法で得られたもの

(*2): 製造例2の方法で得られたもの

(*3): 製造例3の方法で得られたもの

(*4): 製造例4の方法で得られたもの

(*5): 製造例5の方法で得られたもの

(*6): 製造例6の方法で得られたもの

(*7): 層状ケイ酸塩に由来する層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂の灰分率

(*8): 層状ケイ酸塩と繊維状充填材に由来する強化熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の灰分率

実施例 19

層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例2で得られたものを用いた以外は、実施例18と同様の方法によって強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

実施例 20

層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例3で得られたものを用いた以外は、実施例18と同様の方法によって強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

実施例 2 1

層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 4 で得られたものを用いた以外は、実施例 18 と同様の方法によって強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

実施例 2 2

層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 5 で得られたものを用いた以外は、実施例 18 と同様の方法によって強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

実施例 2 3

T195H の代わりに、250 g の S243 を用いた以外は実施例 18 と同様の方法で強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

実施例 2 4

製造例 6 の方法で得られた層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂 2250 g と 250 g の T195H を、設定温度 230～250℃、回転数 100rpm で熔融混練することによって強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

比較例 1 3

反応器に 3500 g の BHET を投入し、乾燥窒素気流下、140℃ で攪拌しながら熔融させた。次いで温度を徐々に上げ、温度が約 220～240℃ で 7.5 g の AO60 および 0.6 g の Sb_2O_3 を投入し、系をさらに 280℃ に昇温した。昇温後、系を減圧 (0.5～5.0 torr) して熔融重縮合を行うことによって、ポリエチレンテレフタレート樹脂を重合し、評価した。結果は表 10 に示す (比較例 14～19 も同様)。

表 10

比較例		13	14	15	16	17	18	19
ポリエチレンテレフタレート	g	2300	2100	2100	2100	2100		
ポリブチレンテレフタレート	g						2300	2100
クニピアF	g		170	170		800		170
T195H	g		250		750	250		250
S243	g			250				
製造方法		熔融混練						
対数粘度	g/dl	0.62	0.62	0.62	0.62	0.61	0.81	0.80
灰分率	重量%	0.00	16.70	16.92	26.32	33.27	24.68	16.69
[D] ≤ 3000 Å の比率	%		0	0		0		0
[D] の平均値	Å	未	165000	158000	未	206000	未	171000
分散粒子数[N]	個/ 重量%・100 μ ²	測	1以下	3	測	1以下	測	1以下
平均アスペクト比 (*1)		定	1.5	1.5	定	1.5	定	1.5
平均層厚 (*2)	Å		32000	32000		54000		33000
最大層厚 (*3)	Å		905000	896000		968000		913000
曲げ強度	MPa	104	113	125	154	145	85	121
曲げ弾性率	MPa	2970	5310	5920	8950	6350	2610	4960
荷重たわみ温度	℃	88	210	218	232	215	82	198
反り	mm	成形不可	19.8	21.2	25.6	12.4	21.3	25.1
異方性(線膨張係数 MD/TD)	—	0.61	0.16	0.19	0.13	0.46	0.48	0.19
光沢	%	未測定	60.2	62.3	58.3	55.6	88.5	61.2
比重		1.365	1.491	1.443	1.599	1.704	1.311	1.446

(*1): 板状に分散しなかったため、粒子の長径と短径の比の平均値とした。

(*2): 板状に分散しなかったため、粒子の短径の平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、粒子の短径の最大値とした。

比較例 14

比較例 13 と同様の方法で重合したポリエチレンテレフタレート樹脂 2100 g、250 g の T195H、170 g のクニピア F および 6.3 g の AO60 を、実施例 18 と同様の方法で熔融混練し、評価した。

クニピア F を直接混練しただけでは、μm レベルの粗大なクニピア F 粒子が分散しているにすぎず、反りや異方性などの寸法精度が全く改善されないことが判った。

比較例 15

T195H の代わりに S243 を用いた以外は比較例 14 と同様の方法で樹脂組成物を得、評価した。

クニピア F を直接混練しただけでは、μm レベルの粗

大なクニピア F 粒子が分散しているにすぎず、反りや異方性などの寸法精度が全く改善されないことが判った。

比較例 16

比較例 13と同様の方法で重合したポリエチレンテレフタレート樹脂 2100 g、750 g の T195H および 6.3 g の AO60 を実施例 18 と同様の方法で熔融混練し、評価した結果、多量のガラス繊維で曲げ特性や耐熱性は向上するものの、反りや異方性などの寸法精度および表面光沢が著しく損なわれることがわかった。

比較例 17

クニピア F の量を 800 g とした以外は比較例 14 と同様の方法で樹脂組成物を得、評価した。クニピア F の添加量を増やしても、 μm レベルの粗大な粒子であるために、反りや異方性への改善効果は充分ではない。また、曲げ特性への改善効果も充分ではない。添加量を増やしたため、逆に比重が増加し、表面光沢が損なわれた。

比較例 18

反応器に 2300 g の DMT、1500 g の 1,4-BD、7.0 g の AO60 および 0.60 g の $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ を投入し、反応温度約 160~190℃ で約 3 時間攪拌して、DMT と 1,4-BD をエステル交換させた後、系の温度を徐々に上げ、270℃ に昇温した。昇温後、減圧 (0.5~5.0 torr) して熔融重縮合し、ポリブチレンテレフタレート樹脂を得、評価した。

比較例 19

比較例 18 と同様の方法で重合したポリブチレンテレフタレート樹脂 2100 g、250 g の T195H、170 g のクニピア F および 6.3 g の AO60 を、実施例 24 と同様の方法で熔融混練し、評価した。比較例 14 と同様に、クニピア

Fを直接混練しただけでは、 μm レベルの粗大なクニピアF粒子が分散しているにすぎず、反りや異方性などの寸法精度が全く改善されないことが判った。

比較例 20

3500gのイオン交換水と185gのモンモリロナイトを湿式ミルにて混合した(5000rpm、5分間)。その後、18gの γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)のA-1120)を加えてから、さらに2時間攪拌することによって分散体を調製した。ついで、3000gのBHETを混合した後、水を除去し、7.0gのAO60および0.6gの Sb_2O_3 を投入し、さらに280℃に昇温した。昇温後、系を減圧(0.5~5.0torr)して熔融重縮合を行うことによって樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物2250gおよび250gのT195Hを、実施例18と同様の条件で熔融混練することによって強化ポリエステル樹脂組成物を得、色調を目視評価した。比較例20ではシラン系化合物を用いたために、試験片には著しく茶褐色に着色した。一方、実施例18~24の試験片についても色調を目視評価したが、その様な着色は見られなかった。

製造例 7

イオン交換水2300gと220gのベンゲルHVPを湿式ミル(日本精機(株))を用いて5000rpm、20分間攪拌して混合することによって、ベンゲルHVPが約9重量%含有された層状ケイ酸塩-水分散体を得た。

反応器に1600gのBHETを投入し、乾燥窒素気流下、140℃で攪拌しながら熔融させた。次いで系を130~180℃に保ち、150~200rpmで攪拌しながら層状ケイ酸塩

－水分散体を徐々に添加することによって、BHETと層状ケイ酸塩－水分散体を混合した。添加速度は約1700 g / 時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

層状ケイ酸塩－水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約220～240℃になり、添加した層状ケイ酸塩－水分散体中の水の約70～80%が系外に流出したことを確認した後、3.0 g のヒンダードフェノール系安定剤（旭電化（株）アデカスタブAO60、以下AO60と称す）および0.3 g の三酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）を投入し、系をさらに280℃に昇温した。昇温後、系を減圧（0.5～5.0 torr）して熔融重縮合を行うことによって層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂Aを得た。原料の使用量を表11に示す（製造例8～13も同様）。

製造例 8

BHETの量を1200 g とし、AO60の量を2.3 g とし、 Sb_2O_3 の量を0.23 g とした以外は製造例7と同様にして、層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂Bを得た。

製造例 9

BHETの量を800 g とし、AO60の量を1.5 g とし、 Sb_2O_3 の量を0.15 g とした以外は製造例7と同様にして、層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂Cを得た。

製造例 10

1700 g のイオン交換水と600 g のエチレングリコールの混合溶媒と220 g のベンゲルHVPとを、湿式ミルを用いて、5000rpm、30分攪拌・混合することによって、層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

前記の層状ケイ酸塩－水分散体を約2100 g / 時間で添加した以外は、製造例8と同様にして、層状ケイ酸塩

含有ポリエステル樹脂 D を得た。

製造例 1 1

3400 g のイオン交換水と 220 g のクニピア F とを、日本精機(株)の高速攪拌機ホモジナイザーを用いて、500 0rpm、30分攪拌・混合することによって、クニピア F が約 6.5 重量% 含有された層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

前記の層状ケイ酸塩－水分散体を約 2000 g / 時間で添加した以外は、製造例 8 と同様にして、層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂 E を得た。

製造例 1 2

ベンゲル HVP の代わりに、220 g の ME100 を用いた以外は、製造例 8 と同様にして、層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂 F を得た。

製造例 1 3

実施例 25 と同様の方法で層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

1890 g の BPA と 1680 g の DMC、16 g のジブチルスズオキサイドをオートクレーブに投入し、温度 160℃、圧力 7 kg/cm²、乾燥窒素ガスでバブリングして反応させることによって、DPA のビスメチル炭酸エステルを調製した。次いで、系を 180rpm で激しく攪拌しながら、前記の層状ケイ酸塩－水分散体を徐々に添加することによって、BPA のビスメチル炭酸エステルと層状ケイ酸塩－水分散体を混合した。添加速度は約 1400 g / 時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

次いで、反応温度 230℃ ~ 240℃、1 torr 以下で熔融重縮合させることによって、層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂 G を得た。

表 11

製造例		7	8	9	10	11	12	13
イオン交換水	g	2300	2300	2300	1700	3400	2300	2300
エチレングリコール	g				600			
ベンゲルHVP	g	220	220	220	220			220
クニピアF	g					220		
ME100	g						220	
BHET(*1)	g	1600	1200	800	1200	1200	1200	
DMC(*2)	g							1680
BPA(*3)	g							1890
灰分率	重量%	15.21	19.23	26.37	19.16	19.08	19.28	9.56

(*1)BHET:ビスヒドロキシエチルテレフタレート

(*2)DMC :ジメチルカーボネート

(*3)BPA :ビスフェノールA

実施例 2 5

2 軸 押 出 機 (日 本 製 鋼 (株) 、 LABOTEX30) を 用 い 、 製 造 例 7 で 得 ら れ た 層 状 ケ イ 酸 塩 含 有 ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 1350g、1720g の A2200、5.0g の リ ン 系 安 定 剤 (旭 電 化 (株) ア デ カ ス タ プ HP10、 以 下 HP10 と 称 す) お よ び 5.0g の AO60 を ド ラ イ ブ レ ン ド し 、 設 定 温 度 260～280℃、 回 転 数 100rpm の 条 件 で 溶 融 混 練 す る こ と に よ っ て 熱 可 塑 性 樹 脂 組 成 物 を 得 、 評 価 し た 。 結 果 を 表 12 に 示 す (実 施 例 26～31 も 同 様) 。

実施例 2 6

層 状 ケ イ 酸 塩 含 有 ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 と し て 製 造 例 8 で 得 ら れ た も の を 用 い た 以 外 は 、 実 施 例 25 と 同 様 の 方 法 に よ っ て 熱 可 塑 性 樹 脂 組 成 物 を 得 、 評 価 し た 。

実施例 2 7

層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 9 で得られたものを用いた以外は、実施例 25 と同様の方法によって熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。

実施例 28

層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 10 で得られたものを用いた以外は、実施例 25 と同様の方法によって熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。

実施例 29

層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 11 で得られたものを用いた以外は、実施例 25 と同様の方法によって熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。

実施例 30

層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 12 で得られたものを用いた以外は、実施例 25 と同様の方法によって熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。

実施例 31

製造例 13 で得られた層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂 2200 g、8.50 g の PBK2、5.0 g の HP10 および 5.0 g の AO60 をドライブレンドし、実施例 25 と同様の方法によって熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。

表 12

実施例		25	26	27	28	29	30	31
層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂	A(*1)	g	1350					
	B(*2)	g		1100				
	C(*3)	g			810			
	D(*4)	g				1100		
	E(*5)	g					1100	
	F(*6)	g						1100
層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂G(*7)		g						2200
PET樹脂		g						850
PC樹脂		g	1720	2080	2380	2080	2080	
HP10		g	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
AO60		g	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
灰分率		重量%	6.68	6.65	6.71	6.62	6.61	6.71
[D] ≤ 3000 Å の比率		%	91	90	81	92	88	90
[D] の平均値		Å	1080	1120	1440	1050	850	1080
分散粒子数[N]		個/重量%・100 μ ²	135	124	210	137	198	130
平均アスペクト比		—	146	127	103	142	97	145
平均層厚		Å	74	94	60	76	65	75
最大層厚		Å	300	380	250	310	290	300
曲げ強度		MPa	139	132	131	116	135	135
曲げ弾性率		MPa	5160	4980	4670	4390	5060	5020
荷重たわみ温度		℃	147	151	156	144	152	151
反り		mm	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	<0.1
中心線平均粗さ		nm	20	20	20	52	22	32

(*1): 製造例7の方法で得られた層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂

(*2): 製造例8の方法で得られた層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂

(*3): 製造例9の方法で得られた層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂

(*4): 製造例10の方法で得られた層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂

(*5): 製造例11の方法で得られた層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂

(*6): 製造例12の方法で得られた層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂

(*7): 製造例13の方法で得られた層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂

比較例 2 1

900 g の PBK2、2100 g の A2200、6.0 g の HP10 および 6.0 g の AO60 をドライブレンドし、実施例 25 と同様の方法で溶融混練し、評価した。評価結果を表 13 に示す（比較例 22～25 も同様）。

比較例 2 2

900 g の PBK2、2100 g の A2200、220 g の クニピア F、6.0 g の HP10 および 6.0 g の AO60 をドライブレンドし、実施例 25 と同様の方法で熔融混練し、評価した。クニピア F を直接混練しただけでは、 μm レベルの粗大なクニピア F 粒子が分散しているにすぎず、機械的特性や耐熱性が全く改善されていないことが判った。

比較例 2 3

イオン交換水 660 g と 220 g の クニピア F とを超音波をかけて混合し、クニピア F をイオン交換水で膨潤させた。

900 g の PBK2、2100 g の A2200、6.0 g の HP10、6.0 g の AO60 および前記のイオン交換水で膨潤させたクニピア F を 2 軸押出機（日本製鋼（株）の TEX44）を用い、250~280℃、回転数 350rpm で熔融混練した。揮発する水分はベント口から減圧除去した。

比較例 2 4

900 g の PBK2、2100 g の A2200、6.0 g の HP10、6.0 g の AO60 およびカルボン酸塩系結晶化核剤（モンタン酸ナトリウム）3.0 g を実施例 25 と同様に熔融混練したが、発泡したため評価ができなかった。

比較例 2 5

900 g の PBK2、2100 g の A2200、420 g のガラス繊維（T195H）、6.0 g の HP10 および 6.0 g の AO60 をドライブレンドし、実施例 25 と同様の方法で熔融混練した。ガラス繊維によって機械的特性や耐熱性が改善されるものの、寸法精度や表面外観が著しく損なわれた。

表 13

比較例		21	22	23	24	25
PET樹脂	g	900	900	900	900	900
PC樹脂	g	2100	2100	2100	2100	2100
イオン交換水	g			660		
クニピアF	g		220	220		
モンタン酸ナトリウム	g				3.0	
ガラス繊維	g					420
HP10	g	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
AO60	g	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
灰分率	重量%	0.00	6.72	6.57	0.00	12.30
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	未測定	0	0	発泡したため、樹脂組成物は得られなかった。	未測定
[D] の平均値	Å		26500	12400		
分散粒子数[N]	個/重量%・100 μ ²		1	12		
平均アスペクト比 (*1)	—		1.5	2.8		
平均層厚 (*2)	Å		32000	5900		
最大層厚 (*3)	Å		90万	10700		
曲げ強度	MPa	97	102	100		135
曲げ弾性率	MPa	2450	2490	2460		5060
荷重たわみ温度	℃	108	110	108		175
反り	mm	<0.1	<0.1	<0.1		12.6
中心線平均粗さ	nm	20	766	588		1520

(*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径の平均値とした。

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

産業上の利用可能性

熱可塑性ポリエステル樹脂中において、層状ケイ酸塩の単位層同士を分離劈開して、1つの層状ケイ酸塩の凝集粒子を、非常に多数の極微小な薄板状の層に細分化し、かつそれらを均一に分散させることによって、表面平滑性を損なうことなく、弾性率や耐熱性、寸法安定性、成形性を改善することができる。

本発明では、表面処理剤や膨潤剤などで層状ケイ酸塩を処理する必要がないため、それら表面処理剤や膨潤剤などによる樹脂の劣化、着色、熱安定性の低下などの悪影響がないという別の特長もある。

このように微細化された層状ケイ酸塩が均一に分散されていることは、本発明のポリエステル樹脂組成物の平衡コンプライアンスとゼロ剪断粘度も積 $J_e \cdot \eta_0$ 、伸長粘度と剪断粘度の差 $\eta_e - 3\eta$ 、異なる歪み速度で測定された伸長粘度の差 $\Delta\eta_e$ で表すことができる。

熱可塑性ポリエステル樹脂中に繊維状充填材熱および非常に多数でかつ均一に分散された微小薄板状の層状ケイ酸塩を含有することによって、従来に比べて少量の添加量で反りや異方性などの寸法精度を改善することができる。添加量が少量で効果が得られるため、比重上昇を抑え、成形品の外観や機械的特性を損なうことがないという別の特徴も付与される。

層状ケイ酸塩の単位層同士を分離劈開して、1つの層状ケイ酸塩の凝集粒子を、非常に多数の極微小な薄板状の層に細分化し、熱可塑性ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂を含む樹脂組成物中において、均一分散させることによって、樹脂組成物の表面性や寸法精度を損なうことなく、機械的特性や耐熱性を改善することができる。

請求の範囲

1. 熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中に含有される層状ケイ酸塩が下記(a)～(c)のうち少なくともひとつの条件を満足するポリエステル樹脂組成物。

(a)等価面積円直径[D]が3000Å以下である層状ケイ酸塩の比率が20%以上

(b)等価面積円直径[D]の平均値が5000Å以下

(c)樹脂組成物の面積100 μm^2 中に存在する、層状ケイ酸塩の単位比率あたりの粒子数[N]値が30以上

2. 樹脂組成物中の層状ケイ酸塩が下記(d)～(f)のうち少なくともひとつの条件を満足する請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂組成物。

(d)平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300

(e)最大層厚が2000Å以下

(f)平均層厚が500Å以下

3. 前記(d)～(f)のすべての条件が満足される請求の範囲第2項記載のポリエステル樹脂組成物。

4. 熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、下記(g)～(i)のうち少なくともひとつの条件を満足するポリエステル樹脂組成物。

(g)温度280℃、歪み速度100(1/s)での伸長粘度 η と剪断粘度 η の3倍値との差($\eta_e - 3\eta$)が300Pa・sより大きい

(h) 温度 280℃、歪み速度 100 (1/s) での η_e と歪み速度 1000 (1/s) での η_e の差 $\Delta \eta_e$ が 500 Pa·s 以上

(i) 温度 280℃での平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0} \eta_0$ が、0.8 秒以上

5. 熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、下記 (g) ~ (i) のうち少なくともひとつの条件を満足する請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 3 項記載のポリエステル樹脂組成物。

(g) 温度 280℃、歪み速度 100 (1/s) での伸長粘度 η と剪断粘度 η の 3 倍値との差 ($\eta_e - 3 \eta$) が 300 Pa·s より大きい

(h) 温度 280℃、歪み速度 100 (1/s) での η_e と歪み速度 1000 (1/s) での η_e の差 $\Delta \eta_e$ が 500 Pa·s 以上

(i) 温度 280℃での平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0} \eta_0$ が、0.8 秒以上

6. 前記 (g) ~ (i) のすべての条件が満足される請求の範囲第 5 項記載のポリエステル樹脂組成物。

7. 繊維状充填材および／またはポリカーボネート樹脂を含有する請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 3 項記載のポリエステル樹脂組成物。

8. 熱可塑性ポリエステル樹脂と層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、

(A) 層状ケイ酸塩と水を含有する層状ケイ酸塩－水分散体を調製する工程、

(B) 熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記層状ケイ酸塩－水分散体を混合する工程、および

(C)熱可塑性ポリエステル樹脂を高分子量化する工程
からなるポリエステル樹脂組成物の製造方法。

1 / 1

FIG. 1



1μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L67/02, C08L69/00, C08K3/34, C08K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-158431, A (UNITIKA Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), page 2, left column, lines 2 to 6 (Family: none)	1-8
A	JP, 10-310420, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 24 November, 1998 (24.11.98), page 2, left column, lines 2 to 6 (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 26 June, 2000 (26.06.00)

Date of mailing of the international search report
 04 July, 2000 (04.07.00)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/02166

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L67/02, C08L69/00, C08K3/34, C08K7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L67/00-67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-158431, A (ユニチカ株式会社)、 16. 6月. 1998 (16. 06. 98)、第2頁左欄第2行- 第6行 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 10-310420, A (鐘淵化学工業株式会社)、 24. 11月. 1998 (24. 11. 98)、第2頁左欄第2行- 6行 (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 06. 00

国際調査報告の発送日

04.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 森川 聡

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456